Besançon 1958

G Lomaglio

Nº d'ordre : 5

T H E S E

présentée

à la FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de BESANCON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR DE 3e CYCLE - Spécialité METROLOGIE

par

Germaine LOMAGLIO
Assistante de Physique

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

THESE

Partie expérimentale : "CONSTRUCTION D'UN MAGNETOMETRE à RESONANCE ELECTRONIQUE."

Partie théorique : "LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE D'UN MONOCRISTAL DE GLYCOCOLLE IRRADIE PAR LES RAYONS γ."

-:-

Soutenue le 18 Décembre 1958
devant la Commission d'Examen :

MM. DUFFIEUX Président
CHATELET)
MESNAGE) Examinateurs
UEBERSFELD)

UNIVERSITE DE BESANCON
FACULTE DES SCIENCES
-:-

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : MM. BAILLAUD, JOANNIS, TOURNEUX, TRILLAT, VINCENSINI.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER.

Doyen :

M. CHATELET,	O.A.	Calcul Différentiel et Intégral

Assesseur :

M. MESNAGE,	O.I.	Chronométrie

Professeurs :

MM. DREYFUSS,	O.A.	Géologie et Minéralogie
DUFFIEUX,	L.H.-O.I.-M.A.	Physique
JACQUEMAIN,	L.H.-C.G.-O.I.	Chimie Appliquée
JULLIEN,	O.L.H.-C.G.-M.M.-O.I.	Zoologie
PERROT,	O.I.	Chimie Générale
THIRY,	P.A.	Mécanique
TRONCHET,	O.I.	Botanique
THEOBALD,	L.H.-A.O.	Géologie

Professeurs sans chaire :

MM. CROISOT,	P.A.	Mathématiques
QUANTIN,	O.A.	Botanique

Chargé d'Enseignement :

M. DELHAYE		Astronomie

Maîtres de Conférences :

MM. BERNARD		Chimie-Physique
CAIRE		Géologie
CHALEAT		Chronométrie
DU MARACHE		Physique
PHAM-MAU-QUAN		Mathématiques
RIPPLINGER		Zoologie
SUHNER	O.I.	Physique
UEBERSFELD		Physique

Secrétaire :

M. ROUQUAIROL

PARTIE EXPERIMENTALE

CONSTRUCTION D'UN MAGNETOMETRE à RESONANCE ELECTRONIQUE

I - THEORIE DU PHENOMENE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La résonance paramagnétique concerne comme son nom l'indique, les substances paramagnétiques, c'est-à-dire les substances composées d'atomes, de molécules ou de noyaux doués d'un moment magnétique permanent (paramagnétisme atomique et moléculaire d'une part, paramagnétisme nucléaire de l'autre). On sait que les structures microscopiques, que nous pouvons appeler plus simplement "particules", ont un moment magnétique permanent, chaque fois que leur moment cinétique est différent de zéro. Ce moment magnétique est :

$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J}$, où $\vec{J}$ désigne le moment cinétique (le nombre quantique du moment cinétique est J), $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π et γ une quantité caractéristique de la particule, qui est son rapport gyromagnétique.

Placée dans un champ magnétique, chaque particule prend une énergie : $w = -\vec{\mu}.\vec{H} = -\gamma \hbar \vec{J}.\vec{H} = -\gamma \hbar J_z H$ en supposant que le champ H est dirigé suivant l'axe des z du trièdre trirectangle.

La Mécanique quantique attribue à $J_z = M$, $2J + 1$ valeurs, (J_z prenant la suite des valeurs : -J, -J+1, ... J-1,J). Il en résulte qu'en l'absence de champ magnétique H, le niveau énergétique de la particule est dégénéré, le degré de dégénérescence étant 2J+1. Le champ magnétique H lève cette dégénérescence et on obtient pour la particule 2J+1 niveaux énergétiques.

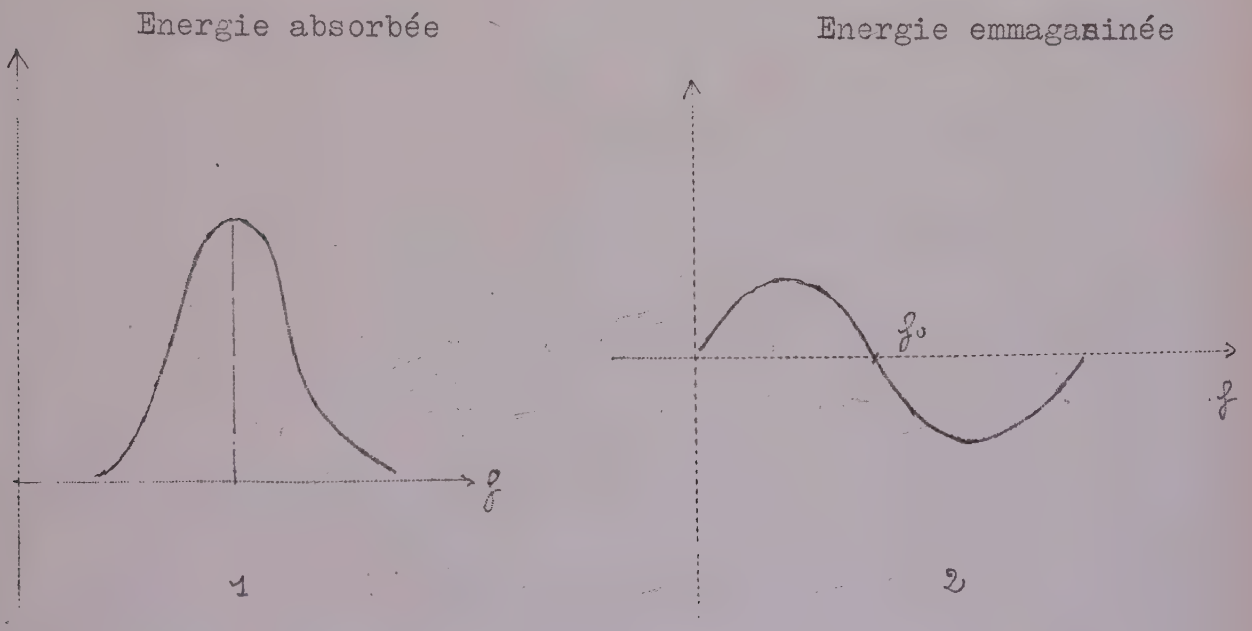
Entre ces 2J+1 sous -niveaux peuvent se produire 2J+1 transitions dipolaires magnétiques définies par les règles de sélection $\Delta M = \pm 1$. Ces transitions sont des transitions de résonance magnétique, la pulsation ω de ces transitions est définie par la relation $\omega = \gamma H$.

II - PRINCIPE DE LA DETECTION GENERALE DU PHENOMENE.

a) L'échantillon de substance est placé dans un champ magnétique H, qui sépare les sous-niveaux Zeeman.. Un rayonnement électromagnétique de fréquence $\omega = \gamma H$ est envoyé sur l'échantillon; on mesure l'énergie absorbée par l'échantillon par suite de la résonance magnétique en

mesurant l'énergie émise par l'oscillateur et l'énergie transmise par le corps.

On peut tracer la courbe d'absorption paramagnétique en fonction de la fréquence du rayonnement électromagnétique (courbe I), et il est également possible de déterminer, non pas l'énergie absorbée, mais l'énergie emmagasinée. La variation de l'énergie emmagasinée en fonction de la fréquence du rayonnement électromagnétique donne la courbe de dispersion paramagnétique. (courbe 2).



On peut encore laisser la fréquence fixe et faire varier la valeur du champ homogène H autour de la valeur $H_o = \frac{\omega_o}{\gamma} = \frac{2\pi f_o}{\gamma}$. Les courbes donnant l'énergie emmagasinée ou absorbée en fonction du champ magnétique ont alors la même allure que précédemment.

Pratiquement l'échantillon du corps paramagnétique est placé dans une bobine excitatrice, haute fréquence, elle-même placée dans le champ magnétique uniforme H.

La bobine forme avec un condensateur un circuit résonnant, dont la fréquence de résonance est f_o. Un dispositif électronique constitué par exemple par un Q-mètre ou un fréquencemètre permet de détecter les variations δQ ou δf_o du coefficient de surtension ou de la fréquence de résonance, ou ce qui revient au même les variations δL du coefficient

d'autoinduction L de la bobine et les variations δr de sa résistance apparente.

On fait varier H commodément en faisant varier le courant magnétisant. En balayant toutes les valeurs du champ H, on constate qu'il se produit un phénomène de résonance magnétique très marqué aux environs immédiats d'une valeur $H = H_o$ définie par $\omega_o = \gamma H_o$, où ω_o est la pulsation correspondant à la fréquence f_o.

Suivant la constitution du circuit détecteur, on décèle, soit une augmentation de la résistance apparente δr de la bobine, c'est-à-dire une absorption d'énergie, soit une variation δL de sa self, c'est-à-dire l'apparition d'une dispersion magnétique du milieu étudié.

Ces effets sont très faibles; ils sont représentés respectivement par des courbes, dont l'allure est donnée sur les figures 1 et 2, et nécessitent un détecteur très sensible. Ce dernier est souvent construit de manière à donner un enregistrement automatique de la raie d'absorption ou de dispersion.

III - ORDRE DE GRANDEUR DU PHENOMENE.

La différence essentielle entre les résonances électroniques et les résonances nucléaires est une différence d'ordre de grandeur. Les rapports gyromagnétiques atomiques (ou moléculaires) sont quelques milliers de fois plus grands que les rapports gyromagnétiques nucléaires. On en conclut que les fréquences de résonance électronique sont quelques milliers de fois supérieures aux fréquences de résonance nucléaire, le champ magnétique appliqué restant le même; on a par exemple :

$\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)_{MHz} = 2{,}8\ H$ en gauss pour la résonance électronique des radicaux libres, et

$\left(\frac{\omega}{2\pi}\right)_{KHz} = 4{,}26\ H$ en gauss pour la résonance nucléaire des noyaux d'hydrogène.

IV - Nous avons construit au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne

SCHÉMA DE L'EXPÉRIENCE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE

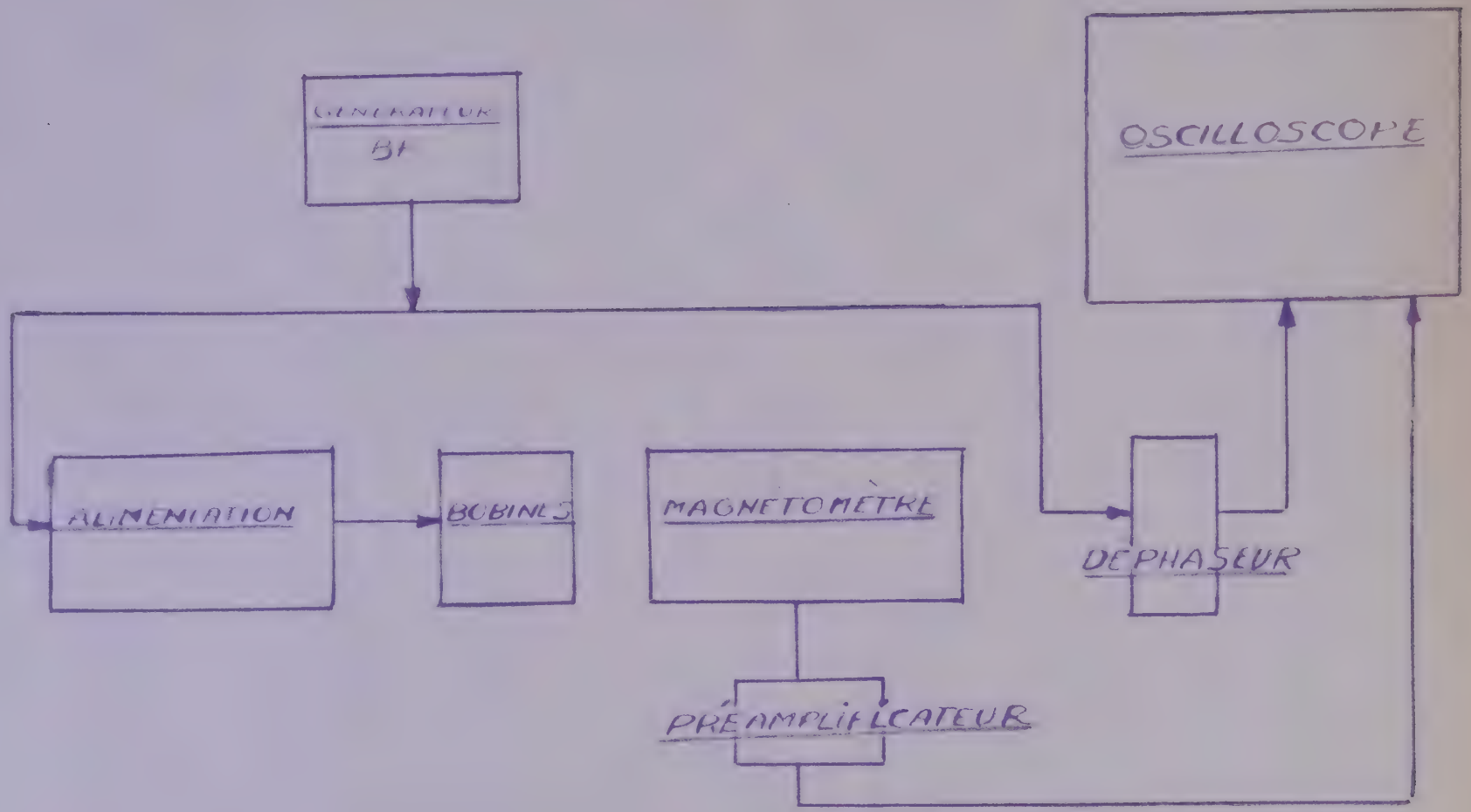


FIG 3

de la Faculté des Sciences de Besançon,un appareil,qui fonctionne pour la bande de fréquences comprises entre 20 et 42Mégahertz.Naturellement en changeant la bobine(en mettant une bobine plus grande),il est possible de descendre à des fréquences plus basses,jusque vers IO Mégahertz.

Par conséquent,suivant que nous utilisons la résonance électronique ou la résonance nucléaire,il est possible de mesurer deux gammes de champs magnétiques.En utilisant la R.P.E.(abréviation de résonance paramagnétique électronique)nous mesurons une gamme de champs faibles:

$$\frac{20}{2,8} < H_{gauss} < \frac{42}{2,8}$$,donc des champs compris entre 7 et I5 gauss,ou à la rigueur des champs encore plus faibles pouvant descendre jusqu'à 3,5 gauss en ayant changé la bobine.

En utilisant la R.P.N.(abréviation de résonance paramagnétique nucléaire,nous mesurons une gamme de champs élevés:

$$\frac{20.000}{4,26} < H_{(gauss)} < \frac{42.000}{4,26}$$,champs compris entre 4700 et 9800 gauss,bande qui peut s'étendre comme précédemment aux valeurs de champs descendant jusqu'à 2350 gauss.

L'appareil construit a été conçu,alors que nous n'étions pas encore en possession d'un électro-aimant,et a été utilisé pour mesurer des champs faibles.Le schéma en est indiqué sur la figure 3.

L'appareil est un détecteur du type"autodyne".Il comprend essentiellement:

a) Un montage autooscillateur constituant le magnétomètre.

b)Un dispositif d'enregistrement automatique sur oscilloscope.

c)Un montage produisant le champ faible d'une dizaine de gauss.Le magnétomètre proprement dit est en réalité constitué par les parties a et b.

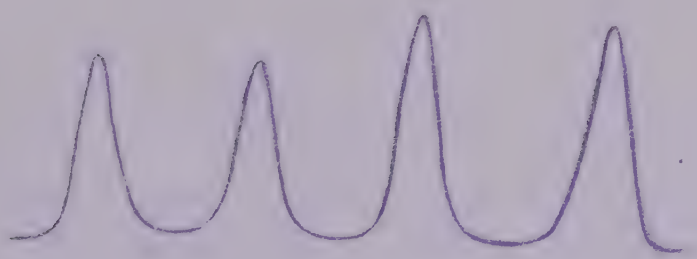
V-PRODUCTION DU CHAMP MAGNETIQUE CONTINU H.

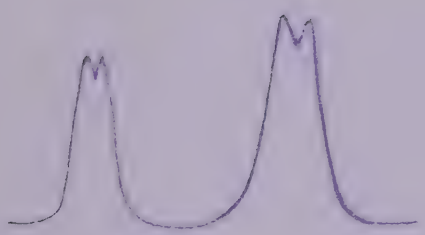
a) Le champ magnétique continu H est produit par une paire de bobines en position de Helmholtz,dont les caractéristiques sont les suivantes/:

-La spire moyenne a pour diamètre :6 cm

-Le fil utilisé est très fin;son diamètre est 0,07 mm;les bobines ont I50 tours de ce fil répartis sur I00 couches.

BALAYAGE EN COURANT ALTERNATIF





LIMITE DE SÉPARATION

RÉDUCTION DES 4 COURBES À 2

Fig. 4

Pour satisfaire la condition de Helmholtz, les bobines sont situées à la distance a = R = 3 cm.

Au centre des deux bobines, le champ magnétique produit est pratiquement uniforme. A la distance x du centre, et sur l'axe des bobines, il a pour expression :

$$H = \frac{2\pi}{10} \cdot \frac{N}{R} \cdot i \left(1 + \frac{x^2}{R^2} \right)^{-3/2} = k\, i \left(1 + \frac{x^2}{R^2} \right)^{-3/2}$$

Il en résulte que :

$$\left| \frac{\Delta H}{H} \right| = \left| \frac{3x}{R^2 + x^2} \right| .$$

Le tube contenant l'échantillon de substance paramagnétique ayant au plus un centimètre de diamètre, l'échantillon sera soumis à une inhomogénie au plus égale pour un champ de 10 gauss à $\Delta H = 0{,}16$ gauss; ce qui est suffisant pour qu'on puisse considérer toutes les particules de substance situées à l'intérieur du tube, comme soumises au même champ magnétique.

b) Remarquons tout d'abord ; qu'on peut balayer purement et simplement en courant alternatif, on obtient alors sur l'écran quatre courbes du signal de résonance. En effet le courant d'alimentation passe deux fois par alternance à la valeur i_o produisant le champ H_o de résonance; nous voyons deux signaux par alternance, donc quatre courbes par période et par suite de la persistance des impressions lumineuses, nous voyons constamment quatre courbes.

Ces quatre courbes peuvent se réduire à deux en modifiant la fréquence du circuit résonnant, grâce à un condensateur variable, ou en changeant le champ H_o par l'intermédiaire d'un alternostat produisant le courant d'alimentation. Il suffit en effet d'effectuer ces changements de manière à amener la valeur i_o à un maximum de la sinusoïde.

On pourrait par ce mode de balayage déterminer expérimentalement la fréquence du circuit résonnant en amenant la valeur i_o au maximum de la sinusoïde. En effet, supposons que nous ayions placé dans le tube un échantillon de DPPH (Diphénylpicrylhydrazyle), de rapport gyromagnétique 2,8. La fréquence de résonance est donnée par :

$$f_{MHz} = 2{,}8\ H_{gauss},$$

SCHÉMA DU RÉGULATEUR

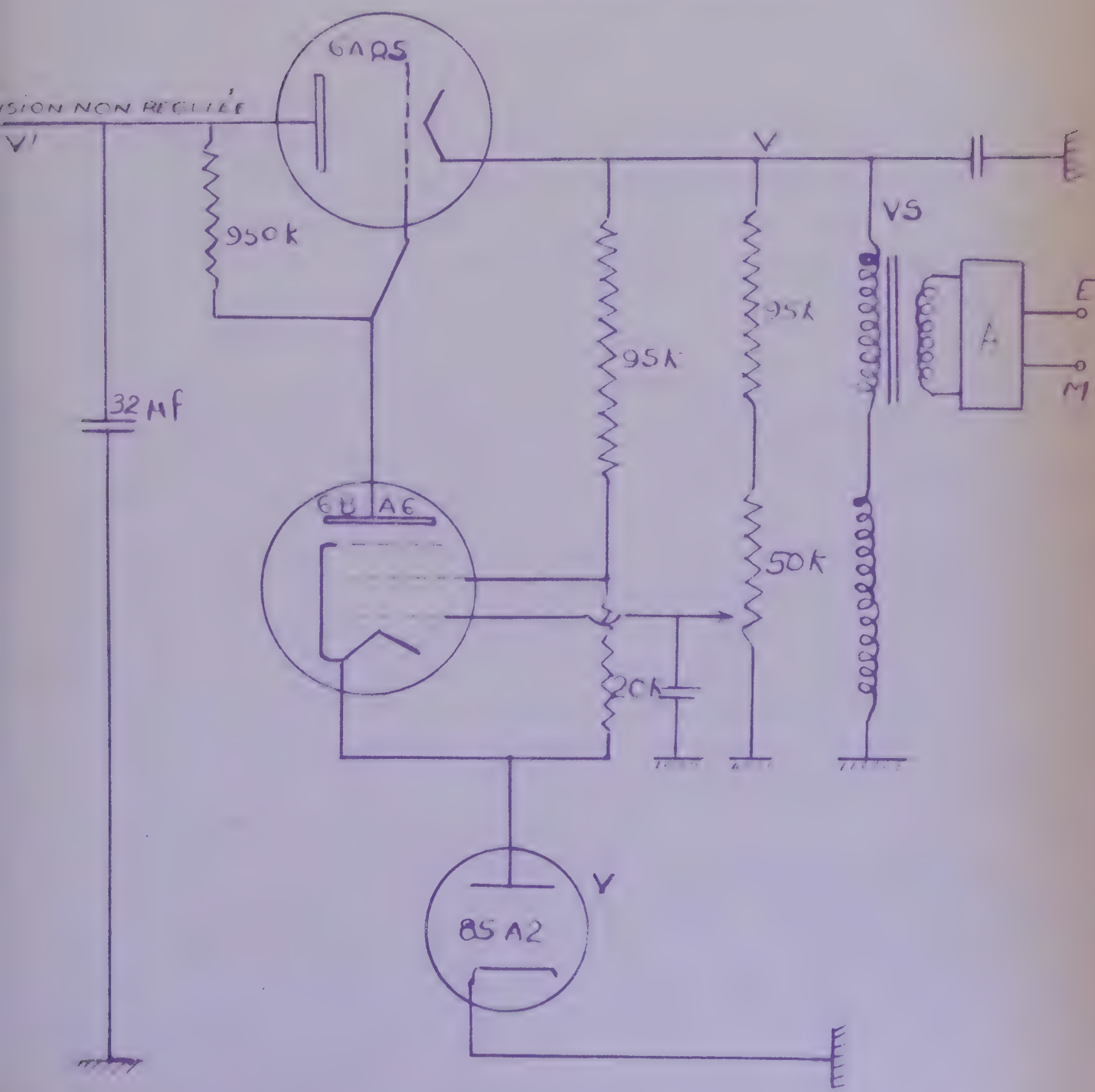


Fig. 5

D'autre part le champ produit par les bobines de Helmholtz est :

$$H_{gauss} = 3,06\ i_{mA}$$

$$\text{ou } H_{gauss} = 3,06 \cdot \sqrt{2}\ i_{eff.\ mA} \quad \# \quad 4,2\ i_{eff.\ mA}$$

La fréquence de résonance est donc :

$$f_{MHz} \ \# \ 2,8 \cdot 4,2\ i_{eff.\ mA}$$

$$\text{soit } f_{MHz} \ \# \ 11,9\ i_{eff.\ mA} \ .$$

On trouve par cette méthode un ordre de grandeur de la fréquence de résonance, qu'il est aisé de vérifier rapidement à l'ondemètre.

c) En général le balayage du phénomène nécessite l'emploi de deux bobines supplémentaires, ici nous nous sommes passés de ces bobines en modulant le courant de l'alimentation, qui sert à fournir le champ.

L'alimentation construite comprend :

1º) une alimentation ordinaire non régulée,

2º) une régulation, que nous schématisons figure 5,

3º) une modulation formée par un amplificateur et un transformateur de sortie monté en série.

La régulation est formée par une lampe 85A2 qui produit une tension constante. Une partie de cette tension est injectée à la "lampe série" 6AQ5, qui est montée en amplificateur de puissance, la sortie de cette lampe est reliée par l'intermédiaire d'une grande résistance (950 K ohms) à la plaque de la "lampe de commande" 6BA6, qui règle la tension de sortie V_S . Le montage est en plus réalisé de telle manière qu'une petite variation de tension V transmise par la cathode à la 6BA6, se trouve immédiatement corrigée par la "lampe série".

Nous avons par ce procédé une stabilisation très grande des tensions, et à la sortie de la lampe de commande (grille de la 6BA6) la tension V_S est proportionnelle au rapport ρ / x, ρ étant la résistance fixe traversée par le courant grille et x la résistance variable. (Ici nous avons pris ρ = 140 K ohms et x pouvant varier continûment de 0 à 50 K ohms). En réalité :

$V_S = 85\ \rho / x$, (le schéma ayant été construit tel que $V_S \cdot \rho / x = 85$ volts).

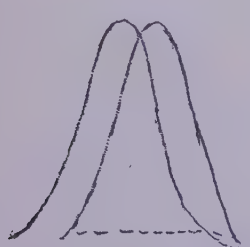
La modulation est réalisée par un amplificateur BF monté en série avec un transformateur. Elle reçoit le courant d'un générateur BF et donne une tension de sortie de la forme : $V_M \sin \omega t$ utilisée pour le balayage.

Le montage fournit à sa sortie une tension de la forme $V_S + V_M \sin \omega t$ V_S étant la tension continue réglable à volonté de même que V_M.
Le courant à la sortie du montage est de la forme :

$$i = \frac{Vo}{R} - \frac{V_M \sin\omega t}{R} = I_0 + I_M \sin\omega t.$$

Ce courant traversant le système des bobines de Helmholtz donne le champ continu constant $H = kI_0$ augmenté du champ alternatif $H_M = kI_M \sin \omega t$. Le champ alternatif H_M a une fréquence très basse et possède en outre une amplitude suffisante pour couvrir toute la courbe de résonance (quelques gauss). On atteint ainsi le maximum de la courbe 2 fois par période et c'est ainsi qu'on a pu moduler le phénomène. Le signal de résonance obtenu à la sortie du magnétomètre est un signal de très basse fréquence; après amplification dans un préamplificateur Philips, il est envoyé aux plaques de déflection verticale de l'oscilloscope, tandis qu'un signal proportionnel au champ magnétique est envoyé aux plaques horizontales. On obtient une tension proportionnelle au champ magnétique en prélevant une fraction de la tension de modulation et en la déphasant d'environ $\pi/2$, puisqu'on sait que la tension aux bornes d'une bobine est approximativement en quadrature avec le courant qui la parcourt.

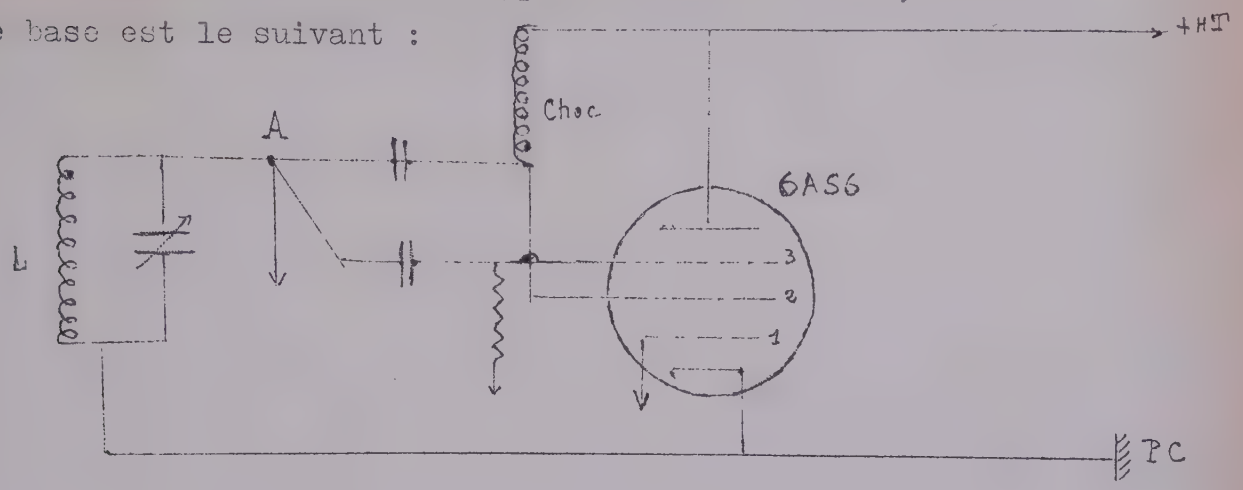
On obtient un signal de la forme ci-contre: les lignes ascendantes du pic sont souvent dédoublées légèrement, mais on y remédie facilement en agissant sur le déphaseur.



Allure du signal obtenu,
le déphaseur étant mal réglé.

VI - REALISATION DU MONTAGE TRANSITRON.

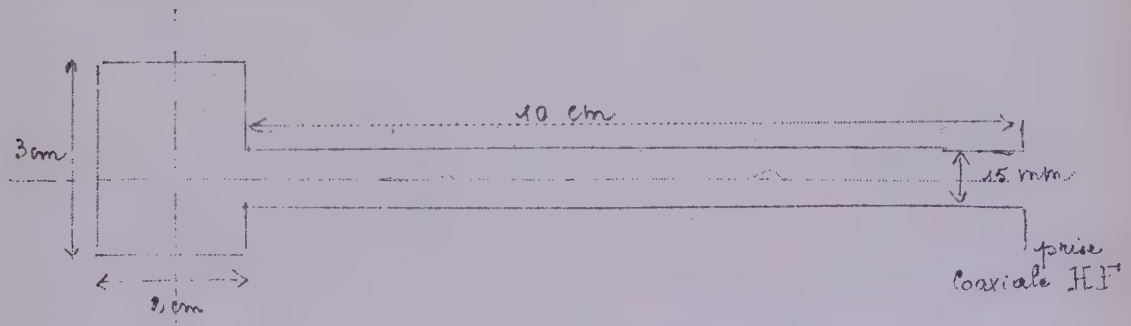
C'est un montage du type "autooscillateur", dont le circuit de base est le suivant :



Pour en faire l'étude nous ledivisions en deux parties :
a) une première partie relative à la bobine du circuit oscillant et à la détection,
b) une deuxième partie relative à l'ensemble du montage, exceptée la partie a).

a) Première partie du montage.

Bobine de mesure.



Pour couvrir une large bande de fréquences, nous avons intérêt à disposer de plusieurs bobines. Décrivons celle que nous avons le plus utilisée.

Le cable est formé d'une prise coaxiale HF, fixée à un cylindre de cuivre d'axe horizontal, de 15 mm de diamètre, d'une longueur voisine de 10 cm, arrivant presqu'à la base d'un deuxième cylindre, fermé à l'extrèmité inférieure, d'axe vertical contenant la bobine de mesure. (Ce deuxième cylindre a environ 3 cm. de hauteur et 2 cm de diamètre).

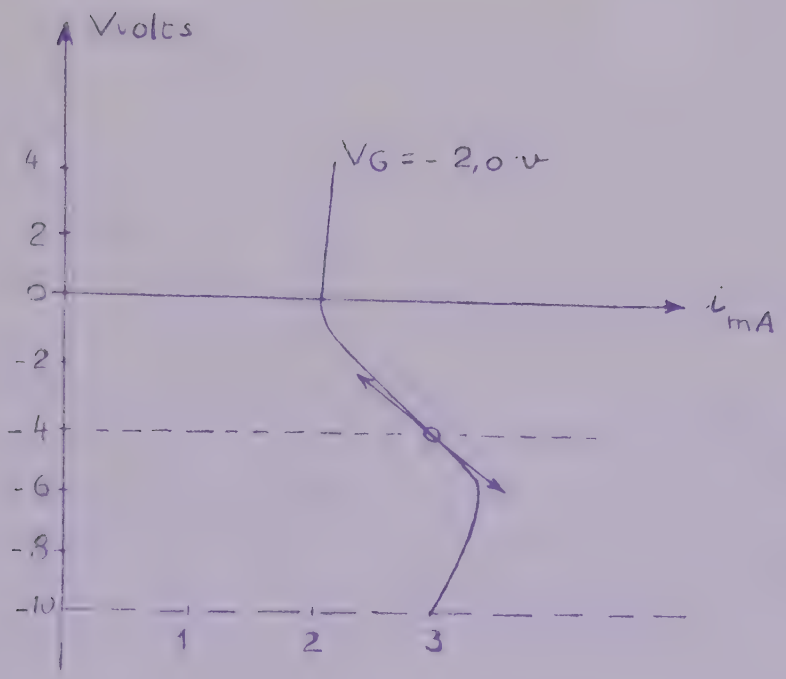


Fig 7

La bobine de mesure est une bobine constituée par quelques spires de fil de 9/10 de mm ; son diamètre intérieur est 1 cm. Elle contient le tube à essais renfermant l'échantillon à étudier.

Le montage oscille sur la capacité C et les capacités parasités; avec la bobine de mesure décrite ci-dessus, il permet d'observer des signaux de résonance pour des fréquences comprises entre 12 et 42 Mégacycles. La détection des signaux est faite au "suppressor" par l'intermédiaire de un ou deux cristaux. La sortie du détecteur est envoyée dans un préamplificateur que l'on branche directement à l'oscillographe.

b) Deuxième partie du montage.

Cette partie comprend un montage qui fait apparaître entre le point commun et le point A une résistance négative, qui pour que le système oscille, doit compenser la résistance R_o de la self L et du coaxial, qui la rend solidaire de la capacité C.

Le tube électronique utilisé est la 6AS6, qui permet d'accéder directement à son "suppressor".

Le courant produit par le tube est à peu près constant; il dépend des potentiels des grilles I et 2 et la somme des courants de l'anode et de l'écran est à peu près constante. Il en résulte qu'une augmentation du courant plaque correspond à une diminution du courant d'écran, donc à une augmentation des potentiels de l'écran et du suppresseur.

D'autre part les variations de potentiel du suppresseur ou de l'écran en fonction du courant du suppresseur donnent des courbes caractèristiques, qui dans un certain domaine montrent une fonction potentiel décroissante de l'intensité.

Donnons l'allure d'une caractéristique. (figure 7).

L'effet produit par un tel montage est bien le même que s'il existait une résistance négative entre le point commun aux grilles Nº 2 et Nº 3 et la cathode. La résistance négative est utilisée dans ce montage pour entretenir les oscillations du circuit LC couplé au suppresseur et à l'écran par des capacités.

La courbe caractéristique précédente présente un point d'inflexion P qui correspond au potentiel du suppresseur de -4 volts. Ce point est situé dans la zone de résistance négative et il est très avantageux

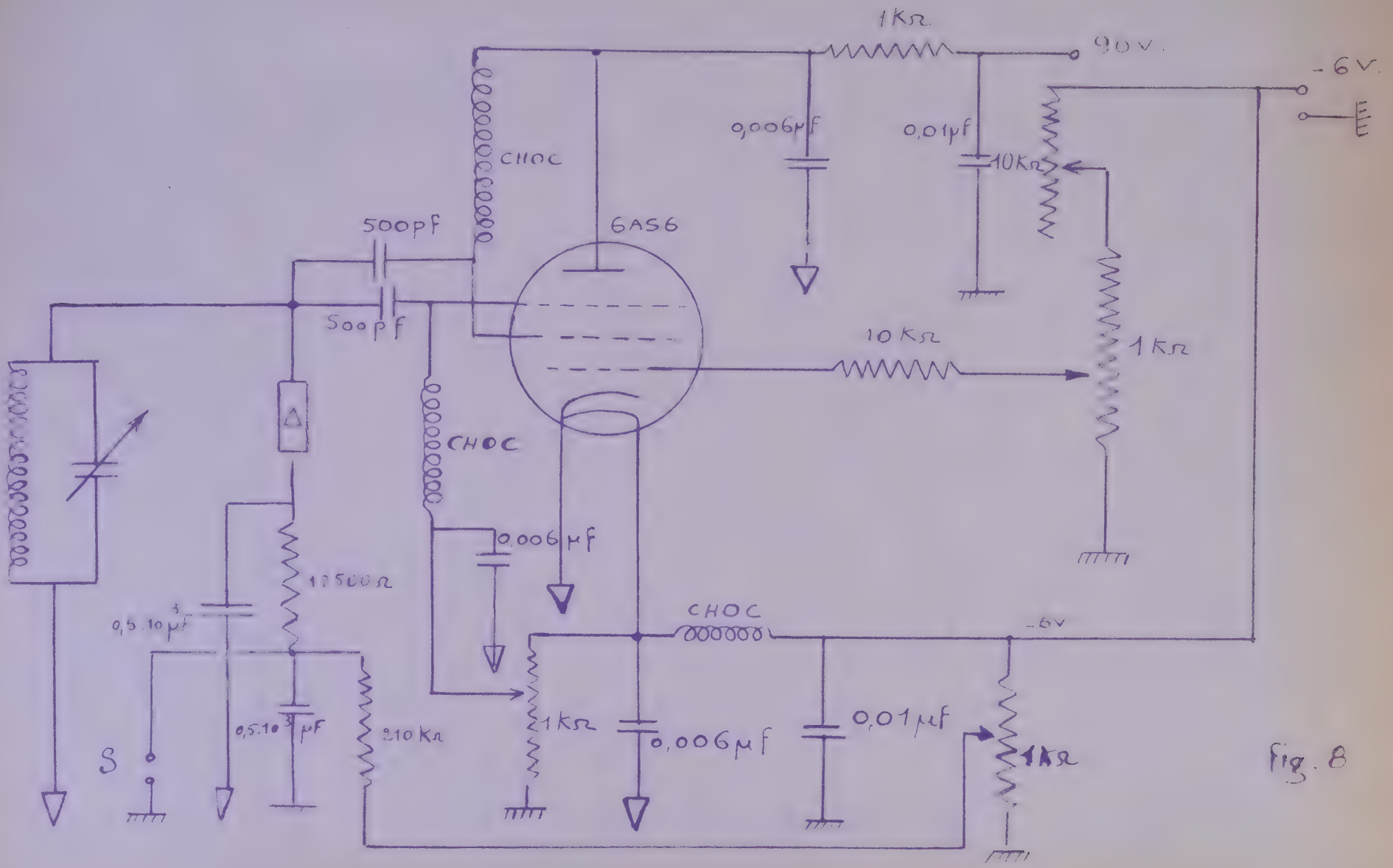


Fig. 8

S : Sortie détecteur

de travailler à son voisinage immédiat afin d'obtenir une bonne amplification du signal de résonance. D'où la nécessité d'employer un tube à suppresseur accessible afin de contrôler facilement son potentiel. Une fois le potentiel de ce dernier fixé à -4 volts, un système de potentiomètres permet de faire varier le courant de plaque en agissant sur la grille Nº 1 et d'accrocher les oscillations, car la polarisation de cette grille fixe le courant total du tube, la grandeur de la résistance négative et l'amplitude des oscillations HF au point P.

c) Signal d'absorption obtenu.

La résonance du circuit oscillant donnant l'effet d'absorption de résonance électronique peut être exprimée par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1 + 4\pi Q\xi\chi''}{1 + 4\pi\xi\chi'} \cdot \frac{CR_o}{L} \qquad (E)$$

L étant la valeur du coefficient d'autoinduction en l'absence de résonance,

$Q = \frac{L\omega}{R_o}$ étant le coefficient de surtension du circuit oscillant,

ξ , le coefficient de remplissage du tube contenant l'échantillon,

χ' et χ'' les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité magnétique.

On voit sur la relation (E) que l'effet de dispersion de la résonance est négligeable par rapport à l'absorption, qui se trouve multipliée par le facteur Q de l'ordre de 100.

Le schéma de l'appareil est représenté sur la figure 8.

VII - INTERET DE L'APPAREIL.

Le magnétomètre ainsi réalisé est d'un maniement commode et rapide, son encombrement est réduit au maximum (2 chassis de 200x300mm), un petit générateur BF, un déphaseur, un élément de batterie 6 volts, un préamplificateur "Philips" , tous ces éléments pouvant être groupés sur un coin de table à proximité de l'oscilloscope.

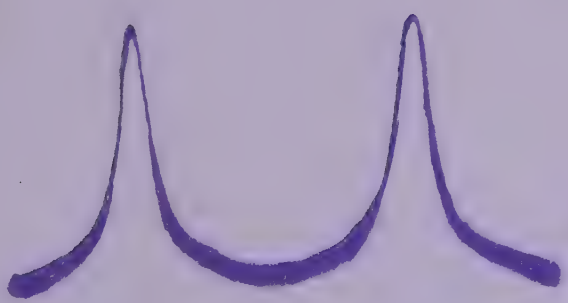
Outre son rôle précis de mesureur de champ, on peut noter qu'il est un détecteur rapide de paramagnétisme tant électronique que nucléaire. Un charbon paramagnétique introduit dans le tube situé à l'intérieur des

bobines de Hemholtz montre immédiatement un pic de résonance.
Voici quelques photographies obtenues par l'emploi d'échantillons de charbons.

---

opies de Photographies

Echantillons de Charbon.



Spectre fourni par le Magnétomètre pour un échantillon de DPPH.

BALAYAGE en [illegible] ALTERNATif.

PARTIE THEORIQUE.

La RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE d'unMONOCRISTAL

DE GLYCOCOLLE IRRADIE PAR DES RAYONS γ.

Schéma de l'Appareillage.

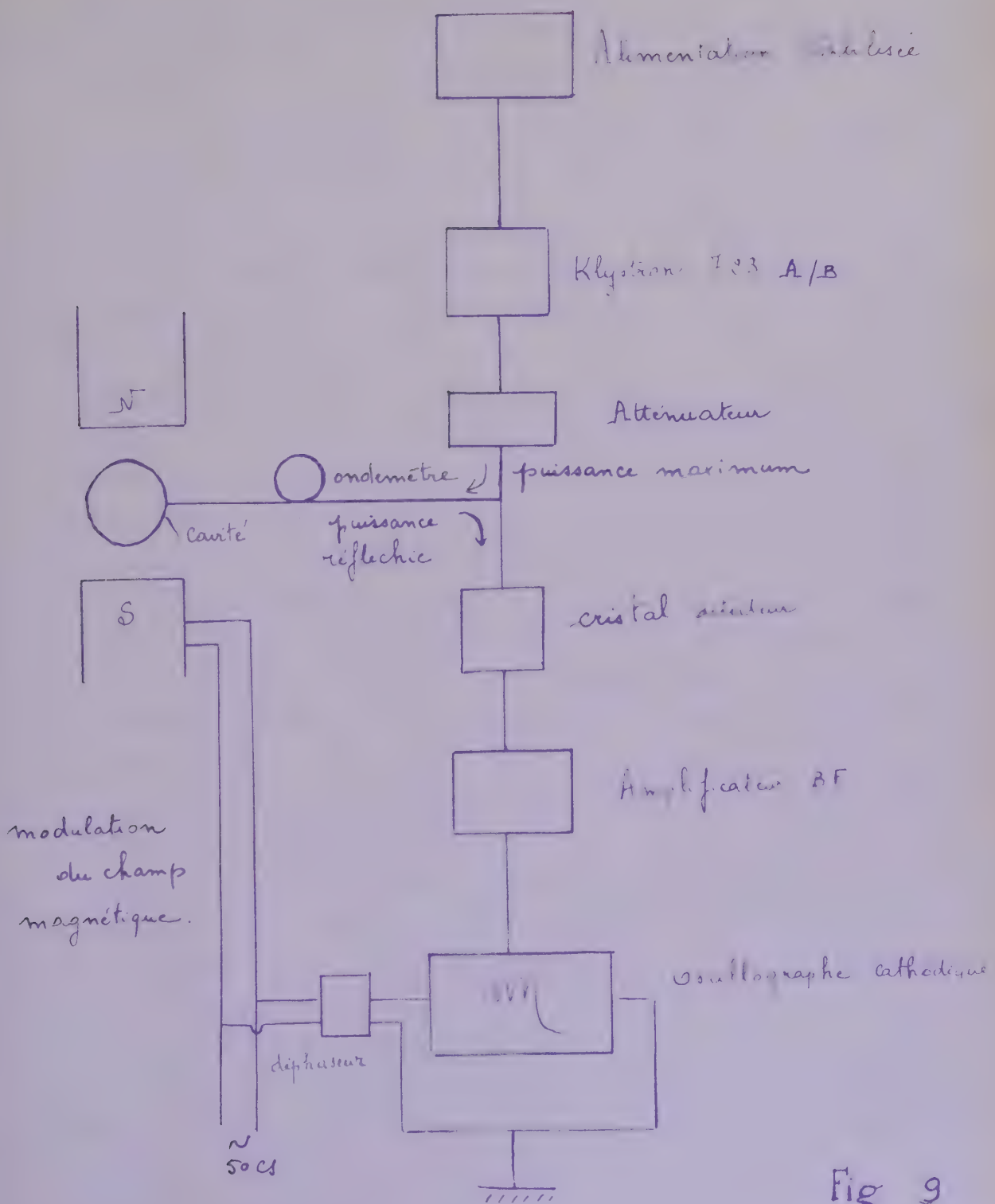


Fig 9

I- ETUDE EXPERIMENTALE.

Le cristal de Glycocolle étudié est un monocristal très pur. Il a été formé au Laboratoire et a cristallisé par couches successives.

Irradié par des rayons γ, il est devenu paramagnétique. Le phénomène d'absorption a été étudié, grâce au Spectromètre réalisé par Monsieur UEBERSFELD à l'Ecole de Physique et Chimie de Paris et décrit dans sa Thèse. Le même Spectromètre fonctionne maintenant au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté de Besançon.

Retraçons rapidement et suivant les grandes lignes, le schéma et le fonctionnement de ce Spectrometre afin de faciliter la compréhension de l'exposé.

Le champ électromagnétique est produit dans une cavité placée à l'extrémité d'un guide d'onde et excitée par un klystron réflex produisant les oscillations u.H.F. Le klystron est découplé par un atténuateur; un couplage directif prélève une partie de la puissance réfléchie par la cavité; cette puissance est détectée par un cristal et le signal obtenu est amplifié à l'aide d'un amplificateur pour basses fréquences, puis appliqué aux plaques de déflection verticale d'un oscillographe pour permettre l'observation directe du spectre de résonance paramagnétique. Un ondemètre mesure la fréquence de l'oscillateur.

Le fonctionnement de l'appareil est très analogue à celui du magnétomètre décrit.

La résonance est étudiée dans les champs intenses au voisinage de 3300 gauss. Il s'ensuit d'après ce que nous avons dit dans la première partie que la fréquence est voisine de 10.000 Mégahertz. (Elle est de 9100 Mhertz).

Dans ces conditions, le principe de l'expérience de résonance magnétique est analogue à celui décrit dans la description du magnétomètre, sauf que la gamme des fréquences est dans le domaine des microondes.

CAVITÉ EXPÉRIMENTALE RÉSONNANT

DANS LE MODE TE_{011}

Echelle: 1

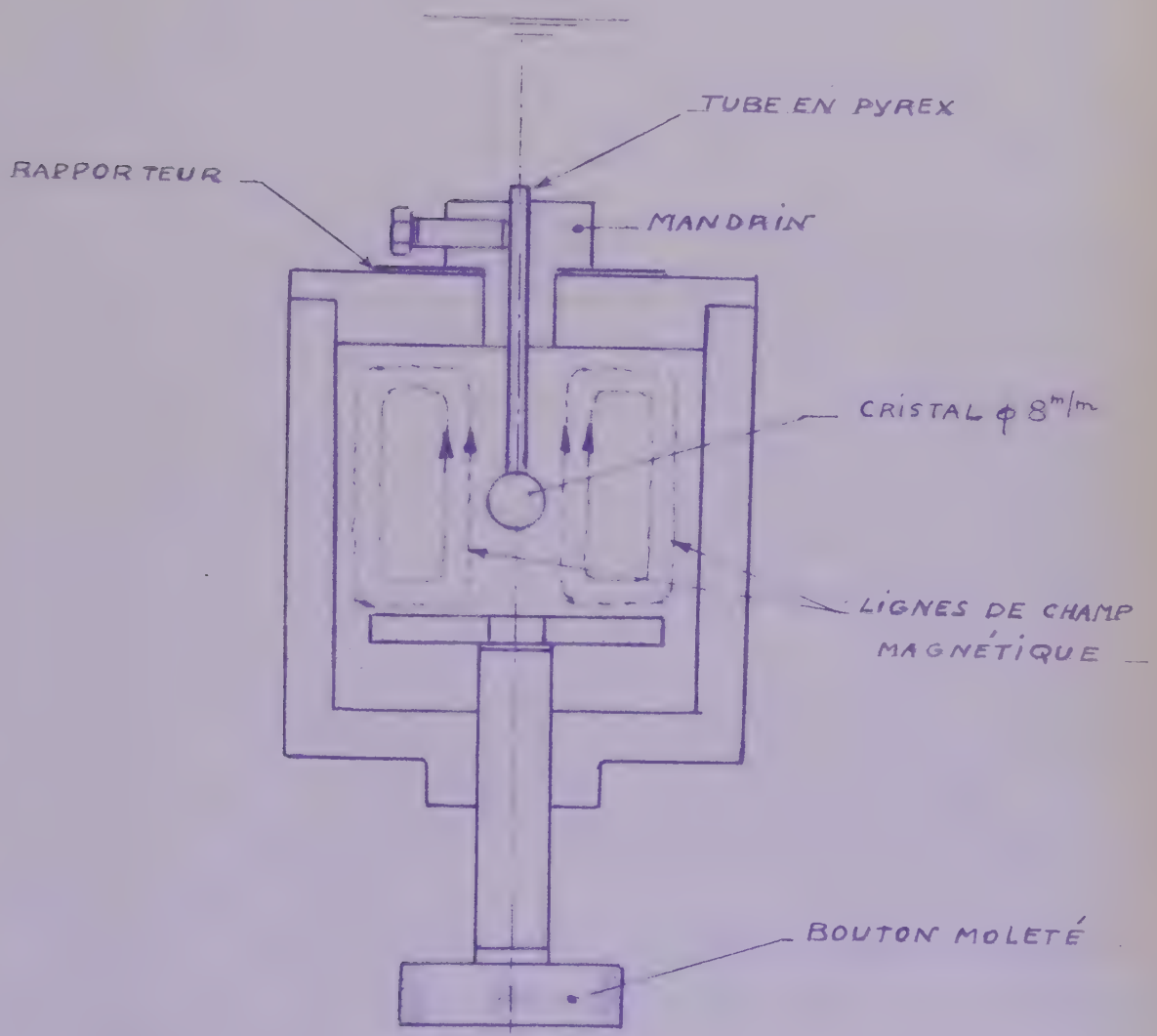


Fig 10

Le système fonctionnant n'est pas autodyne,mais à absorption;il permet d'observer le phénomène d'absorption de l'échantillon étudié.

La cavité résonnante utilisée est une cavité cylindrique resonnant sur le mode TE_{0II}.Sur l'axe de celle-ci,le champ électrique u.H.F est nul,tandis que le champ magnétique u.H.F est maximum . L'échantillon de substance étudiée est placé suivant l'axe.

Un avantage de ce type de cavité est que l'on peut percer une des faces planes de la cavité par un trou circulaire,dont le centre coïncide avec celui de la face plane,sans changer le mode de résonance de la cavité.

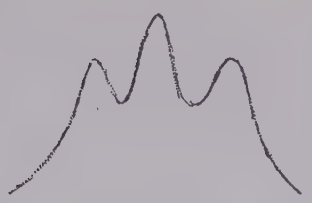
La cavité utilisée a un diamètre intérieur de 49,50 mm et le trou peut atteindre I5 mm de diamètre sans modifier de manière mesurable son coefficient de surtension:le cristal est fixé à l'extrèmité d'un tube de pyrex,très étroit(3mm de diamètre environ).Ce tube est introduit dans un trou percé suivant l'axe d'un mandrin en cuivre et en est maintenu solidaire:une partie du mandrin s'emboite exactement dans le trou de la cavité,l'autre partie de diamètre supérieur empèche le mandrin de descendre,en même temps qu'elle guide le tube de pyrex .

Sur la face plane supérieure de la cavité,on peut fixer un rapporteur,et un index de repèrage sur le mandrin.On peut ainsi faire tourner le mandrin d'un angle donné autour de l'axe de la cavité,et par suite le cristal solidaire du mandrin par l'intermédiaire du tube de pyrex.

On peut coller le cristal dans diverses positions de manière à faire varier les positions respectives des axes cristallographiques par rapport au champ magnétique.

Les premières expériences faites par Mr UEBERSFELD,décrites dans sa Thèse portaient sur du Glycocolle en poudre,c'est à dire sur un ensemble de monocristaux,dont les axes cristallographiques étaient distribués au hasard.

Ces spectres ont l'allure suivante:



Ils ont été interprètés comme provenant d'un radical CH_2.

En effet, si nous supposons que la seule action à considérer est l'interaction qui existe entre le spin de l'électron célibataire et celui des protons, l'hamiltonien de spin a alors la forme:

$E = g\beta H.M + \sum_i A_i M m_i$, M étant le nombre quantique magnétique de l'électron et la somme $\sum$ étant étendue à tous les noyaux avec lesquels l'électron peut agir, m_i étant le spin du ième noyau.

Les transitions entre ces niveaux obéissent à la loi de sélection $\Delta M = \pm 1$. D'où la fréquence des transitions lorsqu'on suppose le champ magnétique fixé à la valeur H:

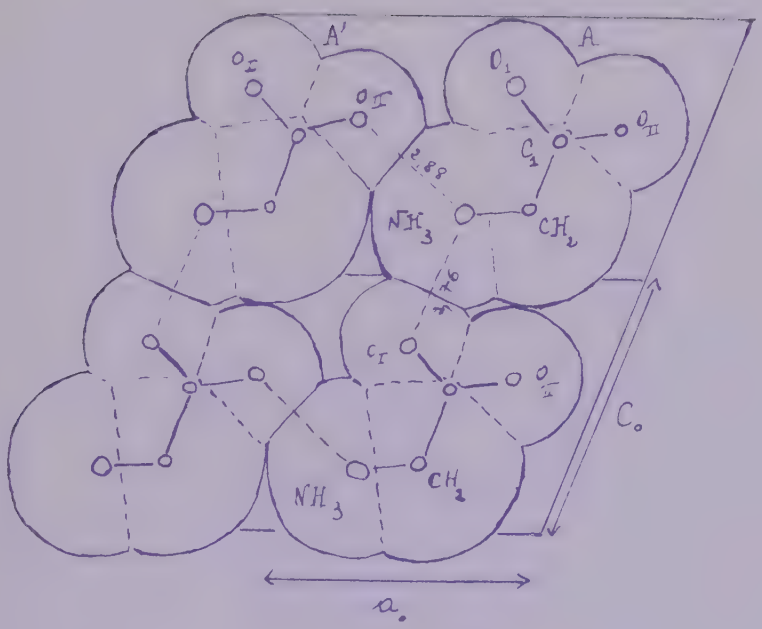
$$h\nu = g\beta H + A_i \sum_i m_i .$$

Pour un proton de spin +I/2 ou -I/2 les sommes de m_i sont réduites à:

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = +1 & \text{une fois} \\ m_1 + m_2 = 0 & \text{deux fois} \\ m_1 + m_2 = -1 & \text{une fois.} \end{cases}$$

Mais très vite Mr. UEBERSFELD s'est trouvé en présence d'une objection. Ces radicaux libres, le rayonnement les produit en brisant une liaison, et on peut penser qu'à chaque rupture de liaison, deux radicaux libres sont mis en liberté.

Si donc le spectre observé est celui du radical CH_2, où est celui du deuxième radical formé et quel est ce dernier?



Disposition des molécules dans une couche de cristal de glycine

fig. 11

Schema de l'empilement des couches de molécules dans un cristal de glycocolle

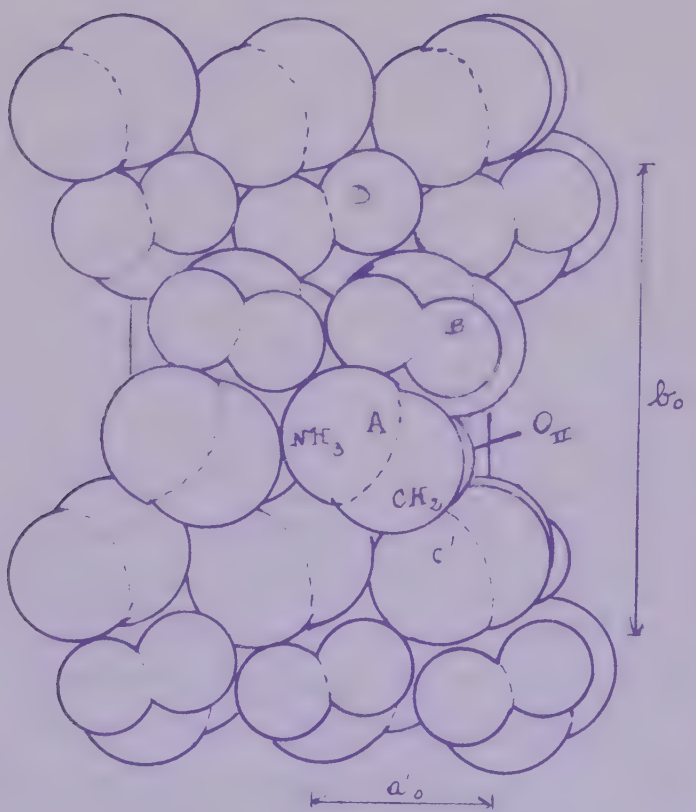


fig. 12

La première idée de Mr. UEBERSFELD fut que le spectre réel était plus compliqué que le spectre observé, et qu'il n'observait que quelques raies, le reste étant anisotrope et disparaissant dans l'étude d'une poudre. Il essaya donc en collaboration avec Mr. ERB d'étudier la résonance d'un monocristal. Il obtint alors un spectre beaucoup plus compliqué (voir notre série de photographies).

L'idée de Mr. UEBERSFELD paraissait donc juste; Mr. ERB vérifia que le spectre était fortement anisotrope et respectait la symétrie du cristal; mais il nétait pas possible de rendre compte des différentes formes de raies en admettant qu'il y eu un seul radical présent. En effet, une telle hypothèse permet d'interprèter soit les formes à deux pics, soit les formes à un seul pic central, mais pas les deux à la fois. J'ai donc admis comme il est logique de le penser du point de vue chimique, que lorsqu'on brise une liaison, on libère deux radicaux et j'ai entrepris de rechercher les radicaux qui apparaissaient dans la substance. J'ai superposé ensuite leurs spectres respectifs théoriques de résonance afin de voir si le spectre obtenu était susceptible de rendre compte des spectres observés.

Avant d'aller plus avant, il est nécessaire de rappeler que la structure du cristal de glycocolle n'est pas identique à celle de l'acide glycocollique; en effet le cristal de glycine s'écrit chimiquement $NH_3.CH_2.CO_2$. Nous donnons aux pages 24 et 25 la configuration des molécules à l'état solide. Ces renseignements nous ont été fournis par le livre de Pauling "Nature of the chemical bond" et par un article d'Albrecht et Corey "The crystal structure of glycine" du Journal de l'Académie des Sciences Chimiques, 61, 1087 (1939). Reportons nous figure III page 23 et considérons les liaisons du type "hydrogène" reliant le groupe NH_3 à l'atome d'oxygène marqué O_{II} et le groupe NH_3 à l'autre atome d'oxygène marqué O_I. Les distances NH_3-O_{II} et NH_3-O_I sont respectivement 2,88 et 2,76 Aº. Supposons que le rayonnement γ détruise de telles liaisons, d'après notre hypothèse, deux radicaux libres sont libérés, deux centres paramagnétiques

ont pris naissance; et il est permis de penser que les radicaux formés sont $.NH_3-CH_2$ et $CH_2-CO_2.$, le centre paramagnétique créé dans ce cas ne pouvant pas agir sur le groupe NH_3 voisin du CH_2, ce dernier étant trop éloigné.

Etudions les spectres théoriques de résonance paramagnétique de chacun de ces deux radicaux.

Pour le radical $.NH_3-CH_2$, nous supposons en première approximation les cinq protons également couplés, car c'est l'hypothèse la plus simple. L'énergie des différents niveaux est de la forme:

$$\mathcal{M}^{-1}E_i = A_5 \sum m_i .$$

La constante A_5 représente la distance entre deux raies consécutives. En effet, lorsque nous calculons les valeurs possibles de E_i en tenant compte du fait que les m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 peuvent prendre alternativement les valeurs +I/2 ou -I/2, nous trouvons:

$\mathcal{M}^{-1}.\ E_1 = -\ 5/2\ A_5$ 1 fois,

$\mathcal{M}^{-1}.\ E_2 = -\ 3/2\ A_5$ fois,

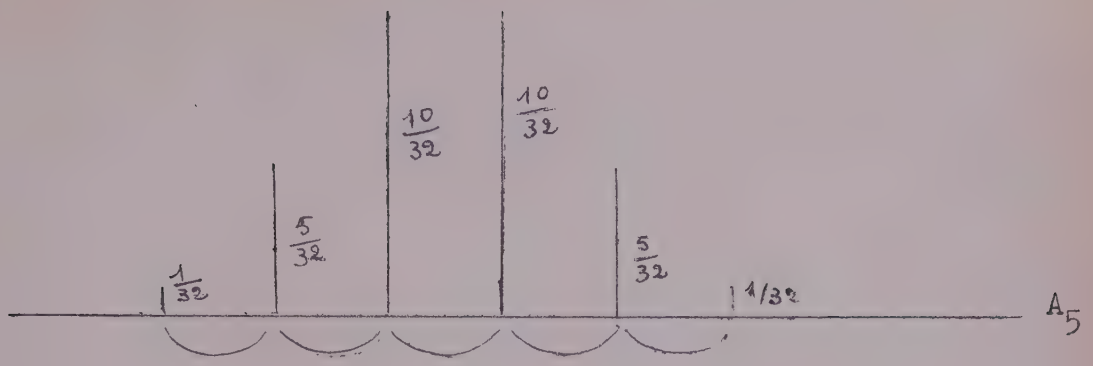
$\mathcal{M}^{-1}.\ E_3 = -\ I/2\ A_5$

$\mathcal{M}^{-1}.\ E_4 = A_5 / 2$ } IO fois,

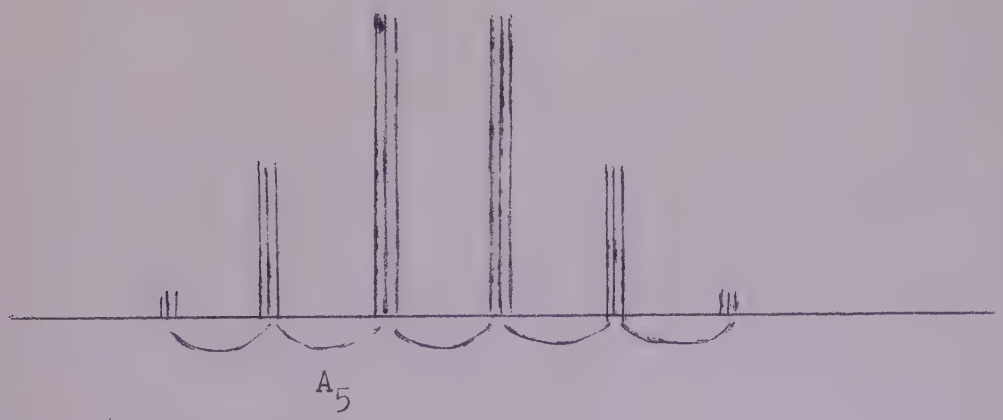
$\mathcal{M}^{-1}.\ E_5 = 3\ A_5/2$ 5 fois,

$\mathcal{M}^{-1}.\ E_6 = 5\ A_5/2$ 1 fois.

Si nous portons en abscisses les valeurs des E_i et en ordonnées le nombre de fois qu'elles sont trouvées, nous obtenons un spectre à l'allure suivante. Remarquons que le nombre total des cas possibles est 32, et portons comme amplitude des raies des longueurs proportionnelles aux nombres :I/32, 5/32, IO/32, IO/32, 5/32, I/32. Nous pourrons ainsi comparer l'intensité de ces raies avec celle que nous obtiendrons pour les raies de l'autre radical.



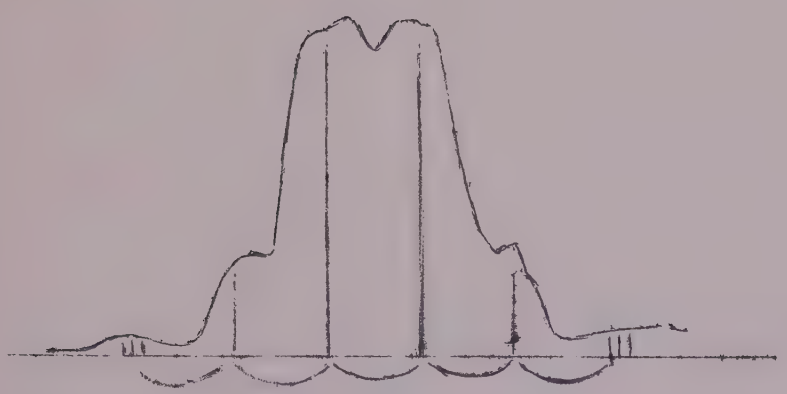
Mais dans ce spectre, nous n'avons pas tenu compte du fait que l'azote transforme chacune de ces raies en un triplet. Ces triplets sont d'ailleurs très reconnaissables sur les photographies, et le véritable spectre du radical NH_3-CH_2 est représenté par la figure ci-dessous:



Si ce type de spectre s'accorde parfaitement avec ceux donnés par les photographies au sujet des raies latérales, il est bien évident que jamais un tel spectre ne pourra justifier l'existence d'une raie centrale importante.

Remarquons d'autre part que sur de nombreuses photos nous reconnaissons ce type de spectre; nous pouvons par exemple mesurer la quantité A_5, que nous trouvons toujours la même sur chaque spectre observé.

Un exemple nous est donné ci-dessous.



A_5

Nous avons ainsi de fortes raisons de penser qu'au cours de l'irradiation un radical $.NH_3-CH_2$ a pris naissance.

Recherchons maintenant par la même méthode si le deuxième radical formé n'est pas le radical $CH_2-CO_2.$ ou $CH_2.$ qui ont des spectres identiques.

Pour ce faire, étudions le spectre théorique d'un radical $CH_2.$

Supposons ce qui est l'idée la plus simple qui vient à l'esprit et qui est raisonnable, que les deux protons sont également couplés.

L'énergie des différents niveaux est alors: $M^{-1} E'_i = E_i$

$E_{'i} = A_2 (m_1 + m_2)$, où m_1 et m_2 prennent les valeurs $+I/2$ et $-I/2$. Il s'ensuit que les différentes valeurs des $E_{'i}$ sont:

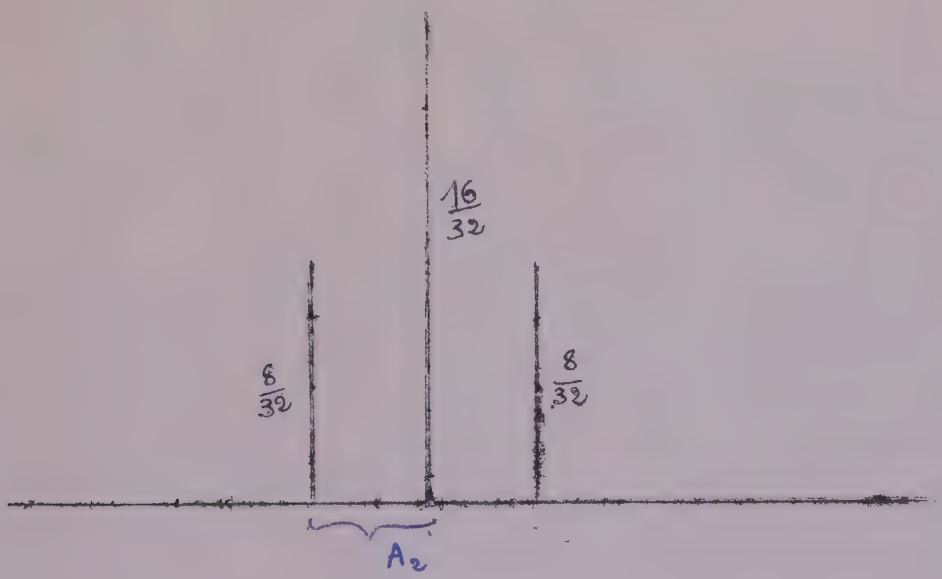
$E'_1 = A_2$	1 fois
$E'_2 = 0$	2 fois
$E'_3 = -A_2$	1 fois.

Le nombre des cas possibles est réduit à quatre. Nous construisons le spectre du radical $CH_2-CO_2.$ en opérant comme précédemment.

Nous portons en abscisses les quantités $-A_2, 0, +A_2$ et en ordonnées des nombres proportionnels aux valeurs $I/4, I/2, I/4$.

En prenant pour les ordonnées la même unité que celle que nous avons choisie pour représenter le spectre du radical précédent, nous obtenons le spectre de la figure ci-dessous, spectre de triplet à raie centrale importante.

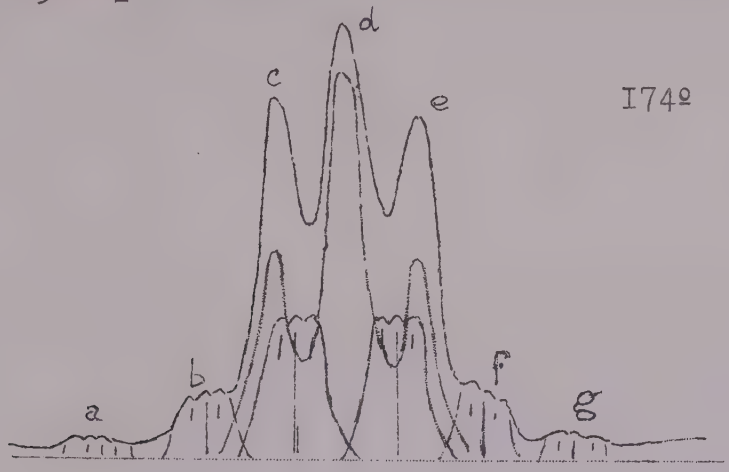
Triplet pouvant être celui du radical CH_2-CO_2.



Une observation minutieuse des photographies nous a amenés à penser, que le spectre observé était peut-être formé par la superposition des deux spectres des radicaux libres. NH_3-CH_2 et CH_2-CO_2. .Il suffit pour s'en rendre compte de superposer les spectres du paragraphe précédent auxquels il faut donner une largeur de raie conventionnelle, pour retrouver les allures de certains spectres caractèristiques. On remarque que ces allures dépendent fortement de l'évolution de la quantité A_2, une fois qu'on s'est donné une valeur à priori de la quantité A_5.

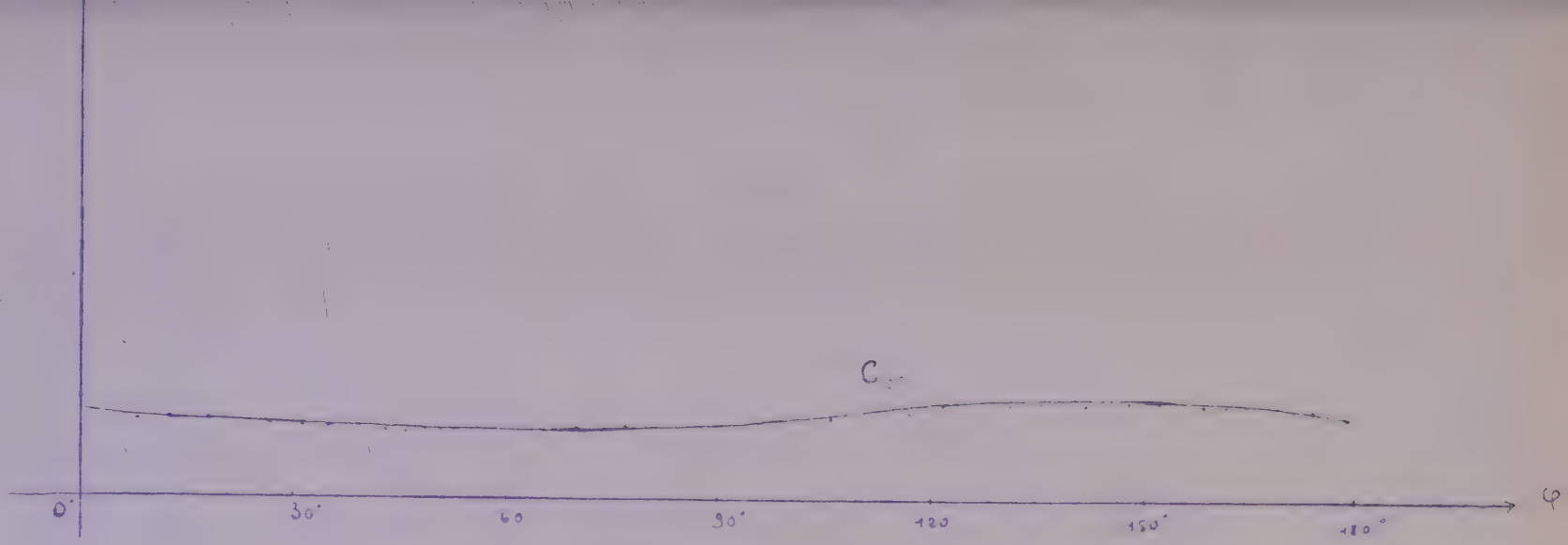
J'ai donc tenté de vérifier expérimentalement et théoriquement ensuite que le spectre observé était bien la superposition des spectres des radicaux libres . NH_3-CH_2 et CH_2-CO_2.

Pour ce faire, j'ai reconstitué approximativement le spectre du radical $.NH_3-CH_2$ en utilisant les raies latérales du type a, b, f, g.



Comme sur chaque spectre, la mesure de (ab) est égale à celle de (fg), égale encore au tiers de la mesure de (bf), il m'a suffi pour mesurer A_5 de mesurer (ag) et de prendre le I/5 de cette valeur. Sur l'axe horizontal qui pourrait servir d'axe Ox au spectre, j'ai porté 5 points équidistants de la quantité A_5, puis j'ai noté les deux raies latérales théoriques (raies sans épaisseur). Je leur ai donné l'intensité qu'elles ont sur la photo. Puis j'ai figuré les deux raies centrales en leur donnant une intensité deux fois plus importante, que celle des deux raies qui les encadrent.

Ceci réalisé, j'ai entrepris de donner aux raies une certaine largeur. J'ai remarqué en observant les raies latérales, que les triplets qu'elles donnent ont toujours vers le sommet une largeur de 6 à 7 mm. J'ai donc représenté les six triplets comme sur la figure ci-dessus. J'ai retranché ce spectre du spectre expérimental et j'ai obtenu un spectre de trois raies. J'ai recommencé le même travail pour chacune des photographies, et j'ai ainsi extrait du spectre expérimental deux spectres: l'un qui pourrait être celui du radical $.NH_3-CH_2$ et l'autre celui du radical CH_2-CO_2. Cette étude est donnée par la série de dessins de la planche suivante. (Voir le fascicule à la dernière page).



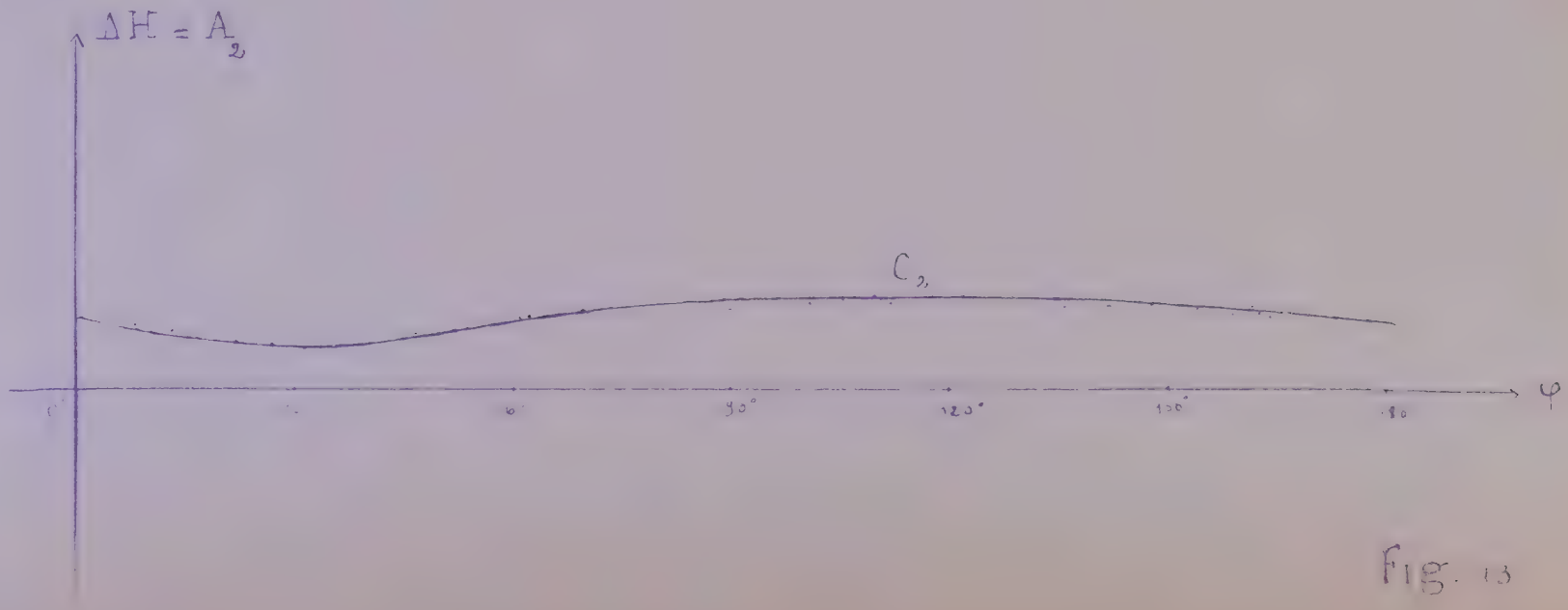


Fig. 13

A partir de ces deux spectres, j'ai construit les courbes :

$$A_5 = f(\varphi) \text{ et } A_2 = g(\varphi) .$$

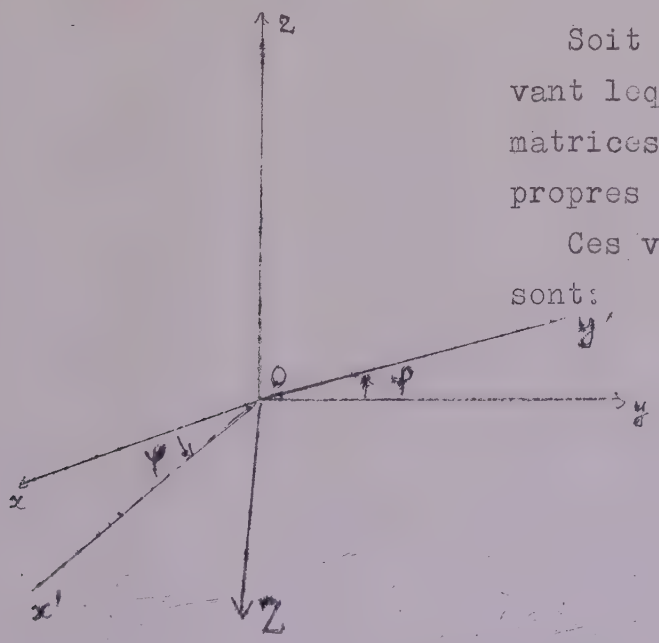
Les variations des quantités A_5 et A_2 exprimées en mm en fonction de l'angle φ exprimé en degrés sont données par le tableau suivant:

φ	0º	8º3	I2º6	I5º	I8º	20º2	23º	27º
A_5	II	II	II	II	II	II	II	I0
A_2	I0	9	8,5	7,5	7	7	7	6,5
φ	3I º5	35º	4I º5	43º5	46º5	50º5	55º8	62º5
A_5	I0	I0	I0	9,5	9,5	9,5	I0	I0
A_2	6	6	9,5	9,5	8	9	I0	I0,5
φ	70º	76º5	90º	I0I º6	I06º	I09º5	II2º5	II7º
A_5	I0	I0	I0,2	II	II	I2	I2	I2
A_2	II	I0,5	II	I2	I2,5	I3	I2	II,5
φ	I22º	I27º3	I3I º4	I35º8	I42º4	I48º8	I55º3	I59º3
A_5	I3	I3	I3	I3,5	I3	I3,5	I3	I3
A_2	I2	I2	I2	II,5	II,5	I2	II,5	I0,5
φ	I62º	I63º5	I65º	I7I º6	I74º	I80º		
A_5	I3	I3	I3	I2,5	I2	II,5		
A_2	II,5	I0,5	I0	9,5	I0	I0		

Il restait encore à vérifier que ces spectres appartenaient à un cristal monoclinique. J'ai fait alors les calculs pour essayer de retrouver les variations des quantités A_5 et A_2 en fonction de l'angle φ. Le problème est complètement résolu dans le chapître suivant.

II - ETUDE THEORIQUE DU PHENOMENE.

A) Nous avons obtenu au paragraphe précédent des courbes montrant l'évolution des raies spectrales, en fonction de l'angle φ représentant l'angle de rotation du cristal autour de l'axe de la cavité et nous nous proposons de trouver les fonctions de φ donnant cette évolution.



Soit OXYZ le trièdre de référence suivant lequel on connait les valeurs des matrices hermitiques, dont les valeurs propres sont - 1/2 et + 1/2.

Ces valeurs des matrices hermitiques sont:

$$S_X = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_Y = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_Z = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix}$$

Prenons pour axe OZ du système de référence la direction du champ magnétique H; l'axe de la cavité, c'est à dire l'axe de rotation du cristal Oz est perpendiculaire à OZ; Ox et Oy sont dans le plan perpendiculaire à Oz contenant OZ et complètent le trièdre Oxyz.

Ecrivons les valeurs des fréquences des transitions dipolaires magnétiques en fonction des données du problème.

Pour ce faire, écrivons l'hamiltonien du système sous la forme:

$$W = g\beta \vec{H}\vec{S} + F_1 ,$$

action directe du champ sur le spin et

F_1 étant la fonction perturbatrice due à l'interaction entre les spins électronique et nucléaire.

Si g^{xx}, g^{yy}, g^{zz} sont les composantes du tenseur g^{ij} et H_x, H_y, H_z les composantes du champ magnétique H dans ce même trièdre, on a :

$$g\beta H.S = W_1 = (H_x g^{xx} S_x + H_y g^{yy} S_y + H_z g^{zz} S_z).$$

Or le champ H est constant et dirigé suivant OZ ($H_X = H_Y = 0$ et $H_Z = H.$), posons alors :

$$\frac{W_1}{\beta H} = u\, S_X + v\, S_Y + w\, S_Z ,$$

ce qui s'écrit encore:

$$\frac{W_1}{\beta H} = \begin{bmatrix} w & u-iv \\ u+iv & -w \end{bmatrix} = M_1 .$$

Diagonalisons M_1. Les valeurs caractéristiques provenant du premier terme $g\beta H.S$ sont les solutions de l'équation du second degré:

$$\chi^2 - (u^2+v^2+w^2) = 0 ,$$

ce sont : $\chi_1 = +\sqrt{u^2+v^2+w^2}$, et $\chi_{-1} = -\sqrt{u^2+v^2+w^2}$.

Soient $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$, les neuf cosinus directeurs repèrant le trièdre (Oxyz) par rapport au trièdre(OXYZ):

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

Nous avons alors:

$$\begin{cases} u = \alpha_1 \gamma_1 g^{xx} + \alpha_2 \gamma_2 g^{yy} + \alpha_3 \gamma_3 g^{zz} \\ v = \beta_1 \gamma_1 g^{xx} + \beta_2 \gamma_2 g^{yy} + \beta_3 \gamma_3 g^{zz} \\ w = \gamma_1^2 g^{xx} + \gamma_2^2 g^{yy} + \gamma_3^2 g^{zz} . \end{cases}$$

Nous allons dans ce qui suit appliquer la méthode des perturbations développée au premier ordre.

Ce qui consiste à écrire, lorsqu'on connait le matrice S diagonalisant M_1:

$$W = S^{-1} M_1 S + S^{-1} F_1 S ,$$ et à ne conserver que les termes de la diagonale principale.

Recherchons la matrice S, qui diagonalise (M_1) sous la forme:

$$S^{-1}.(M_1).S = \begin{vmatrix} \chi_1 & 0 \\ 0 & \chi_{-1} \end{vmatrix} \quad (1)$$

Les équations au vacteur propre de la matrice M sont:

$$M_1 \vec{\lambda} = \chi_1 \vec{\lambda}$$
$$M_1 \vec{\lambda} = \chi_{-1} \vec{\lambda}.$$

Le premier vecteur propre vérifie le système:

$$\begin{cases} wx + (u - iv)y = \sqrt{u^2+ v^2+ w^2}\,.\,x \\ (u-iv)x - w\,y = \sqrt{u^2+ v^2+ w^2}\,.\,y, \end{cases}$$

c'est un vecteur $\vec{V_1}$ de composantes:

$$\begin{cases} \dfrac{w + \sqrt{u^2+ v^2 + w^2}}{u + iv} \\ 1 \end{cases}.$$

Le deuxième vecteur propre vérifie le système:

$$\begin{cases} wx + (u - iv)\,y = -\sqrt{u^2+ v^2+ w^2}\,.\,x \\ (u+iv)x - w\,y = -\sqrt{u^2+ v^2+ w^2}\,.\,y, \end{cases}$$

c'est le vecteur V_2 de composantes:

$$\begin{cases} \dfrac{w - \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}{u + iv} \\ 1 \end{cases}.$$

La matrice diagonalisante est:

$$S = \begin{vmatrix} \dfrac{w + \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}{u+iv} & \dfrac{w - \sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+ iv} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Son inverse est :

$$S^{-1} = \frac{u+iv}{2\sqrt{u^2+v^2+w^2}} \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w}{u+iv} \\ -1 & \dfrac{\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w}{u+iv} \end{bmatrix}$$

Connaissant S et S^{-1}, il est aisé de vérifier (1).

B) Calcul de la fonction perturbatrice, due à l'interaction entre les spins électronique et nucléaire.

En plus des données utilisées au paragraphe précédent, ce calcul nécessite la connaissance des composantes du spin nucléaire. Ces dernières sont:

$$\begin{cases} i_x = i_y = 0 \\ i_z = m \end{cases}$$, dans le cas envisagé, les seuls noyaux agissant sont des protons et m a la valeur $\pm 1/2$.

Les composantes de ce spin sur les axes Oxyz sont:

$$\begin{cases} i_x = \gamma_1 i_Z \\ i_y = \gamma_2 i_Z \\ i_z = \gamma_3 i_Z, \end{cases}$$

Ecrivons la fonction perturbatrice F_1 sous la forme:

$$F_1 = A' S_x i_x + B' S_y i_y + C' S_z i_z + D'(S_x i_y + S_y i_x).$$

Posons maintenant : $F_1 = \rho S_x + \sigma S_y + \tau S_z$.

Or

$$\begin{cases} S_x = \alpha_1 S_X + \beta_1 S_Y + \gamma_1 S_Z \\ S_y = \alpha_2 S_X + \beta_2 S_Y + \gamma_2 S_Z \\ S_z = \alpha_3 S_X + \beta_3 S_Y + \gamma_3 S_Z \end{cases}$$

La matrice donnant S_x est :

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \gamma_1 & \alpha_1 - i\beta_1 \\ \alpha_1 + i\beta_1 & -\gamma_1 \end{bmatrix}$$

De même,

$$S_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \gamma_2 & \alpha_2 - i\beta_2 \\ \alpha_2 + i\beta_2 & -\gamma_2 \end{bmatrix} \qquad S_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \gamma_3 & \alpha_3 - i\beta_3 \\ \alpha_3 + i\beta_3 & -\gamma_3 \end{bmatrix}$$

La fonction perturbatrice F_1 se représente donc par la matrice:

$$F_1 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} \rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3 & \rho(\alpha_1-i\beta_1)+\sigma(\alpha_2-i\beta_2)+\tau(\alpha_3-i\beta_3) \\ \rho(\alpha_1+i\beta_1)+\sigma(\alpha_2+i\beta_2)+\tau(\alpha_3+i\beta_3) & -(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3) \end{bmatrix}$$

C) Explicitons les deux niveaux énergétiques entre lesquels peuvent se faire les transitions, par utilisation de l'approximation d'ordre 1.

Nous devons calculer les termes de la diagonale principale de la matrice $S^{-1}F_1.S$.

Or:

$$S^{-1}F_1 = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 \\ C_1 & D_1 \end{bmatrix}$$

avec:

$$A_1 = \frac{u+iv}{4\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3+\frac{\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w}{u+iv}\left[\rho(\alpha_1-i\beta_1)+\sigma(\alpha_2-i\beta_2)+\tau(\alpha_3-i\beta_3)\right]\right]$$

$$B_1 = \frac{u+iv}{4\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[\rho(\alpha_1-i\beta_1)+\sigma(\alpha_2-i\beta_2)+\tau(\alpha_3-i\beta_3)-(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)\frac{\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w}{u+iv}\right]$$

$$C_1 = \frac{u+iv}{4\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[-\rho\gamma_1-\sigma\gamma_2-\tau\gamma_3+\frac{w+\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}\left[\rho(\alpha_1+i\beta_1)+\sigma(\alpha_2+i\beta_2)+\tau(\alpha_3+i\beta_3)\right]\right]$$

$$D_1 = \frac{u+iv}{4\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[-\rho(\alpha_1-i\beta_1)-\sigma(\alpha_2-i\beta_2)-\tau(\alpha_3-i\beta_3)-(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)\frac{w+\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}\right]$$

Nous avons de même :

$$S^{-1}F_1.S = \begin{bmatrix} A'_1 & B'_1 \\ C'_1 & D'_1 \end{bmatrix} \text{ avec}$$

$$A'_1 = A_1\frac{w+\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}+B_1 \qquad B'_1 = A_1\frac{w-\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}+B_1$$

$$C'_1 = C_1\frac{w+\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}+D_1 \qquad D'_1 = C_1\frac{w-\sqrt{u^2+v^2+w^2}}{u+iv}+D_1$$

En explicitant ces calculs, nous obtenons pour les termes de la diagonale principale:

$$A'_1 = \frac{1}{2\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[(\rho\alpha_1+\sigma\alpha_2+\tau\alpha_3)u+(\rho\beta_1+\sigma\beta_2+\tau\beta_3)v+(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)w\right]$$

et $D'_1 = -A'_1$.

Lorsque la perturbation est développée au premier ordre, nous avons donc les deux états suivants:

$$E_1 = \beta H \frac{1}{2}\sqrt{u^2+v^2+w^2} + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[(\rho\alpha_1+\sigma\alpha_2+\tau\alpha_3)u+(\rho\beta_1+\sigma\beta_2+\tau\beta_3)v+(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)w\right]$$

$$E_{-1} = -\left[\beta H\frac{1}{2}\sqrt{u^2+v^2+w^2}+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[(\rho\alpha_1+\sigma\alpha_2+\tau\alpha_3)u+(\rho\beta_1+\sigma\beta_2+\tau\beta_3)v+(\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)w\right]\right]$$

Les transitions possibles entre ces deux états sont définies par:

$$E_1 - E_{-1} = h\nu = \beta H\sqrt{u^2+v^2+w^2} + \frac{1}{2\sqrt{u^2+v^2+w^2}}\left[(\rho\alpha_1+\sigma\alpha_2+\tau\alpha_3)u+(\rho\beta_1+\sigma\beta_2+\tau\beta_3)v + (\rho\gamma_1+\sigma\gamma_2+\tau\gamma_3)w\right] \qquad (2)$$

D) Comment traduire ces résultats généraux dans le cas de notre expérience?

L'angle θ est égal à $\frac{\pi}{2}$, l'angle Ψ est constant et indéterminé, il en résulte que les 9 cosinus directeurs ont les valeurs suivantes:

$$\begin{cases}\alpha_1 = \cos\varphi\cos\Psi\\ \beta_1 = \cos\varphi\sin\Psi\\ \gamma_1 = \sin\varphi\end{cases}\qquad\begin{cases}\alpha_2 = -\sin\varphi\cos\Psi\\ \beta_2 = -\sin\varphi\sin\Psi\\ \gamma_2 = \cos\varphi\end{cases}\qquad\begin{cases}\alpha_3 = \sin\Psi\\ \beta_3 = -\cos\Psi\\ \gamma_3 = 0\end{cases}$$

Dans notre cas particulier:

$$\begin{cases}u = \cos\varphi\cos\Psi\sin\varphi g^{xx} - \sin\varphi\cos\varphi\cos\varphi g^{yy}\\ v = \cos\varphi\sin\varphi\sin\Psi g^{xx} - \cos\varphi\sin\varphi\sin\varphi g^{yy}\\ w = \sin^2\varphi g^{xx} + \cos^2\varphi g^{yy}\end{cases}$$

$$u^2+v^2+w^2 = g^2 = \sin^2\varphi(g^{xx})^2 + \cos^2\varphi(g^{yy})^2$$

$$\rho = (A'\gamma_1 + D'\gamma_2)i_z = m(A'\sin\varphi + D'\cos\varphi)$$

$$\sigma = (B'\gamma_2 + D'\gamma_1)i_z = m(B'\cos\varphi + D'\sin\varphi)$$

$$\tau = \gamma_3 C' i_z = m C'\gamma_3 = 0.$$

Ainsi la relation (2) s'écrit:

$$h\nu = g\beta H + \frac{1}{2g}\left[u\left[\frac{m}{2}\cos\Psi \sin 2\varphi(A'-B')+mD' \cos\Psi\cos 2\varphi\right] + v\left[\frac{m}{2}\sin\Psi \sin 2\varphi(A'-B')+m D' \sin\Psi\cos 2\varphi\right]+wm(A'\sin^2\varphi+B'\cos^2\varphi+D'\sin 2\varphi)\right]$$

(3)

Nous pouvons faire remarquer déjà que notre méthode ne nous permettra pas de calculer la constante C' à cause du choix de nos axes.

Pour aller de l'avant, il est nécessaire de faire des hypothèses supplémentaires ; comme nous remarquons sur les photographies que la position du centre des spectres ne varie pas, nous pouvons supposer g constant.

Il en résulte que $g^{xx} = g^{yy}$, car $g^2 = \sin^2\varphi(g^{xx})^2 + \cos^2\varphi(g^{yy})^2$, et $u \neq 0, v \neq 0, w \neq g$.

L'équation (3) prend alors la forme (4):

$$h\nu = g\beta H + \frac{m}{2g}(A' \sin^2\varphi + B' \cos^2\varphi + 2D' \sin\varphi \cos\varphi) \quad (4),$$

ce qu'on peut écrire en fonction de l'angle 2φ:

$$h\nu = g\beta H + \frac{m}{2g}\left(\frac{A'+B'}{2} + \frac{B'-A'}{2}\cos 2\varphi + D' \sin 2\varphi\right) = g\beta H + m\, f(\varphi) \quad (5)$$

en posant $f(\varphi) = \frac{1}{2g}\left(\frac{A'+B'}{2} + \frac{B'-A'}{2}\cos 2\varphi + D' \sin 2\varphi\right)$.

Or la relation (5) est valable pour un électron célibataire interagissant avec un seul proton. Dans le cas où cet électron interagit avec plusieurs noyaux, comme c'est le cas dans l'étude d'un radical libre, la formule (5) prend alors la forme (E):

$$h\nu = g\beta H + f(\varphi).\sum_i m_i \quad (E).$$

E) - Appliquons cette théorie à l'étude du spectre du radical CH_2-CO_2. pour lequel nous avons supposé deux protons également couplés. Comme nous travaillons avec des champs magnétiques variables, les différentes raies sont définies par:

$$h\nu = g\beta H_{-1} - F_1 \qquad \text{(raie d'ordre -1)}$$
$$h\nu = g\beta H_0 \qquad \text{(raie d'ordre 0)}$$
$$h\nu = g\beta H_1 + F_1 \qquad \text{(raie d'ordre +1).}$$

La distance entre deux raies consécutives, lorsque le champ magnétique varie est de la forme:

$g\beta\Delta H = F_1$; par exemple la distance entre la raie d'ordre zéro et la raie d'ordre - 1 est:

$$F_1 = g\beta(H_{-1} - H_0) = g\beta\Delta H.$$

En remplaçant F_1 et le facteur de Landé par leur valeur respective, cette relation prend la forme (E_I):

$$(E_I) \qquad \Delta H = \frac{1}{8\beta}\left[\frac{A'+B'}{2} + \frac{B'-A'}{2}\cos 2\varphi + D' \sin 2\varphi\right]$$

Remarquons immédiatement que les variations de la quantité ΔH sont analogues aux variations de la fonction A_2 donnée par l'expérience et qu'il est raisonnable d'écrire $A_2 = \Delta H$, à condition toutefois que la valeur des constantes A', B' que nous allons pouvoir ainsi calculer soit inférieure à l'interaction a, existant entre le spin de l'électron d'hydrogène et celui de son proton.

Utilisons donc la courbe C_2 pour calculer les constantes A', B'. Supposons, ce qui revient à donner à la fonction ci-dessus un déphasage arbitraire, que la constante D' est nulle dans ce cas. L'équation représentant les variations de la fonction A_2 est de la forme :

$$\Delta H = \frac{1}{8\beta}\left(\frac{A'+B'}{2} + \frac{B'-A'}{2}\cos 2\varphi\right).$$

Sur la courbe C_2 nous lisons:

ΔH Maximum = 13,5 mm pour $\varphi = 120º$

et ΔH minimum = 6 mm pour $\varphi = 30º$.

Or l'amplitude du champ de balayage est 132 gauss. Sur nos photos, ces 132 gauss sont représentés par 98 mm à 5% près; il en résulte que 1 mm représente 1,346 gauss et que l'on a environ:

ΔH Maximum = I0 gauss,

ΔH minimum = 8 gauss.

Or $\Delta H_{Max} = \frac{1}{8\beta}(A'/2+B'/2+B'/2 -A'/2) = B'/8\beta$

et $\Delta H_{min} = \frac{1}{8\beta}(A'/2+B'/2-B'/2 +A'/2) = A'/8\beta$

Nous obtenons donc:

$$B' = 144 \times 9,27.10^{-21} = 133,6 .10^{-20} \text{ erg}$$
$$A' = 64 \times 9,27.10^{-21} = 57 .10^{-20} \text{ erg.}$$

Exprimons ces quantités en nombres d'ondes par cm:

$$B' = \frac{133,6 .10^{-20}}{19,87.10^{-17}} = 6,7 .10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

et $$A' = \frac{57. 10^{-20}}{19,87.10^{-17}} = 3,0 .10^{-3} \text{cm}^{-1} .$$

Nous voyons que ces quantités sont de beaucoup inférieures à l'interaction existant dans l'atome d'hydrogène.

Avec les valeurs numériques, l'équation de la courbe C_2 est:

$$\Delta H = 13 + 5 \cos 2\varphi \text{ ou}$$

$\Delta H = 8 + 10 \cos^2 \varphi_1$, nous notons maintenant φ_1 au lieu de φ, car l'angle de rotation théorique φ_1 diffère de l'angle expérimental φ: $\varphi_1 = \varphi - \varphi_o$, φ_o étant la rotation initiale.

Sur le graphique, nous voyons que nous pouvons prendre:

φ_o = abscisse du maximum = 120º. D'où l'équation de la courbe C_2:

$$A_2 = \Delta H = 8 + 10 \cos^2(\varphi - 120º) .$$

Vérifions que certains points particuliers donnant des calculs très simples sont bien sur la courbe expérimentale. Nous groupons nos résultats dans le tableau suivant:

φ_1	φ	ΔH calculé (gauss)	ΔH observé (gauss)	Ecarts entre ces valeurs
30º	I50º	I5,5	I6	0,5 gauss
-30º	90º		I5	
45º	I35º	I3	I4,8	I,8 gauss
-45º	75º		I4	I gauss
60º	I80º	I0,5	I2	I,5 gauss
-60º	60º		I2	

Nous remarquons que la différence existant entre la valeur calculée et la valeur mesurée est inférieure à 2 gauss.

F) Appliquons les résultats du paragraphe D au radical $\cdot NH_3-CH_2$ pour lequel nous avons supposé cinq protons également couplés. Les six raies du spectres sont définies par:

$$\begin{cases} h\nu = g\beta H_{-5} - 5F_1/2 & \text{raie N°I} \\ h\nu = g\beta H_{-3} - 3F_1/2 & \text{" N°2} \\ h\nu = g\beta H_{-1} - F_1/2 & \text{" N°3} \\ h\nu = g\beta H_{1} + F_1/2 & \text{" N°4} \\ h\nu = g\beta H_{3} + 3F_1/2 & \text{" N°5} \\ h\nu = g\beta H_{5} + 5F_1/2 & \text{" N°6} \end{cases}$$

La distance entre deux raies consécutives est donnée en fonction du champ magnétique par:

$$F_1 = g\beta \Delta H$$

L'expérience nous a donné la courbe C_5 dont l'équation peut être : $A_5 = \Delta H = f(\varphi)$. Nous allons comme dans le paragraphe précédent calculer les coefficient littéraux de la fonction F_1.

Nous avons :

$$\Delta H = \frac{1}{8\beta}\left[\frac{A'+B'}{2} + \frac{B'-A'}{2}\cos 2\varphi + D' \sin 2\varphi\right] \quad (E_2)$$

Posons $\chi = \frac{A'+B'}{2}$, $\lambda = \frac{B'-A'}{2}$ et $D' = \mu$;alors

$$\Delta H = \frac{1}{8\beta}(\chi + \lambda \cos 2\varphi_1 + \mu \sin 2\varphi_1) = y$$

$$\frac{dy}{d\varphi} = 0 \quad \text{pour} \quad tg\, 2\varphi_1 = \mu/\lambda = tg\, 2\Psi .$$

Les points à tangente horizontale sont donnés par:

$$2\varphi_1 = 2\Psi + k\pi$$

$$\varphi_1 = \Psi + k\pi/2 .$$

La courbe C_5 peut encore être représentée par l'équation :

$$\Delta H = \frac{\chi}{8\beta} + \frac{\sqrt{\lambda^2+\mu^2}}{8\beta} \cos 2(\varphi_1 - \Psi) = y$$

Les coefficients littéraux sont donnés par:

$$\frac{\chi}{8\beta} = \frac{\Delta H \text{ Max.} + \Delta H \text{ min.}}{2} = 12\text{mm} = 16{,}2 \text{ gauss}$$

$$\frac{\sqrt{\lambda^2+\mu^2}}{8\beta} = \frac{\Delta H \text{ Max.} - \Delta H \text{ min.}}{2} = 2{,}5 \text{ mm} = 3{,}4 \text{ gauss.}$$

Avec ces valeurs numériques, l'équation de la courbe C_5 est:

$$\Delta H = 16{,}2 + 3{,}4 \cos 2(\varphi_1 - \Psi) ,$$

or pour ΔH Maximum, $\varphi_1 = \Psi = \varphi - \varphi_0 = 140^\circ - 120^\circ = 20^\circ$.

Il en résulte que :

$$\varphi_1 - \Psi = \varphi - \varphi_0 - \Psi = \varphi - 120^\circ - 20^\circ = \varphi - 140^\circ \text{ et}$$

$$\Delta H = 16{,}2 + 3{,}4 \cos 2(\varphi - 140^\circ) .$$

Vérifions que quelques points particuliers donnant des calculs simples sont bien sur la courbe expérimentale. Nous donnons le tableau suivant:

$2(\varphi - 140^\circ)$	φ	ΔH calculé (gauss)	ΔH observé (gauss)	différence (gauss)
30°	155°	17,9	18,2	-0,3
-30°	125°		17,5	+0,4
60°	170°	19	17,5	1,5
-60°	110°		16,8	2,2
45°	$152^\circ 5$	18,6	17,5	1,1
-45°	$117^\circ 5$		16,8	1,8

Nous voyons que la différence entre ΔH calculé et ΔH mesuré est inférieure à 2,5 gauss.

Calculons les constantes A',B',D'.

Nous avons $\chi = 129,6\ \beta = \frac{1}{2}(A'+B')$

D'où

$$\underline{A'+B' = 259,2\ \beta} \qquad (I)$$

D'autre part $tg\ 2\Psi = tg\ 140^{\circ} = 0,839$

$$et\ \mu = 0,839\ \lambda,$$

or $\dfrac{\sqrt{\lambda^2(1+0,7)}}{8\beta} = 3,4$ $\qquad et\ \lambda = 20,84\ \beta$ $\qquad et\ \mu = D' = 17,44\ \beta$

Comme $B'-A' = 2\lambda$, nous en déduisons:

$$(2) \quad \underline{B'-A' = 41,68\ \beta}$$

Les équations (I) et (2) donnent:

$$A' = 108,76\ \beta = 100,8.10^{-20}\ erg$$
$$B' = 150,44\ \beta = 140.10^{-20}\ erg$$
$$D' = 17,44\ \beta = 16,2\ .10^{-20}\ erg,$$

c'est à dire en nombre d'ondes par cm:

$$A' = 5,1\ .10^{-3}\ cm^{-1}$$
$$B' = 7,0\ .10^{-3}\ cm^{-1}$$
$$D' = 0,9\ .10^{-3}\ cm^{-1}.$$

G) a- Remarquons que les résultats ainsi donnés sont très raisonnables, car les valeurs de A',B',D' sont toutes inférieures à l'interaction qui existe entre le spin de l'électron de l'hydrogène et celui de son noyau; cette dernière étant maximum et valant:

$$a = 21,2\ .10^{-3}\ cm^{-1}.$$

Notons encore que les courbes C_2 et C_5 représentant les quantités A_2 et A_5 ont été construites au mm près et que les lectures sur ces quantités sont faites avec une erreur:

$$\Delta A_2 = \Delta A_5 = \Delta(\Delta H) \leq 1,35\ gauss.$$

Cette erreur est à ajouter à celle commise sur la mesure du champ magnétique de balayage.

b- Les quantités $\frac{A'+B'}{2}$ et $\frac{B'-A'}{2}$ d'une part et χ, λ, μ de l'autre sont donc calculées avec une erreur au plus égale à 2Δ (ΔH), donc à 2,7 gauss en tenant compte seulement de l'erreur due à la construction des courbes.

Les résultats des tableaux des paragraphes E et F montrent que les écarts entre les ΔH calculés et les ΔH observés sont en général inférieurs à cette valeur de 2,7 gauss. Cette remarque nous permet d'énoncer que les valeurs des coefficients littéraux A',B',D' sont calculées avec une erreur sur le nombre d'onde au cm au plus égale à≑

$$\frac{2,7 \times 9,27.10^{-21}}{19,87.10^{-17}} = 0,125.10^{-3}\,cm^{-1} \quad \text{pour}$$

l'erreur due à la construction des courbes. Cette erreur est d'ailleurs la plus importante. En effet, le champ magnétique de balayage de 132 gauss étant donné à 5% près, nous avons pour 132 gauss une erreur $\Delta H \leq 7$ gauss; donc un mm du graphique correspond à une erreur sur la mesure du champ de:

$$\frac{7}{98} = 0,0715 \text{ gauss.}$$

Cette erreur peut être considérée comme négligeable, car elle affecte très peu le nombre d'ondes attaché aux quantités A',B',D':
Pour cette erreur: $\Delta A' = \Delta B' = \Delta D' = 0,00334.10^{-3}\,cm^{-1}$.
Nous écrirons donc finalement:

$$\Delta A' = \Delta B' = \Delta D' \leqslant 0,125.10^{-3}\,cm^{-1}.$$

Il va de soit que les résultats obtenus pour A',B',D' ne représentent qu'un ordre de grandeur, bien que l'erreur commise sur leur détermination soit relativement faible, car nous avons fait au cours de ce travail des hypothèses simplificatrices, comme celle par exemple qui consiste à admettre que pour chaque radical, les protons sont également couplés, ce dont nous ne sommes pas sûrs du tout.

Nous voyons seulement que nous retrouvons bien à l'aide des formules (E_1) et (E_2) les variations des fonctions A_2 et A_5, traduisant l'évolution des spectres en fonction de la rotation φ du moins en première approximation .

Cette étude nous permet cependant de penser qu'il y a bien eu à chaque rupture de liaison, formation et stabilisation des deux radicaux précédents qui agissent séparément. Ce n'est pas ce que nous pensions tout d'abord, nous croyions qu'ils se couplaient pour donner un état triplet de spin 1 . Pour essayer de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé théoriquement les positions des raies en tenant compte, non plus seulement de la structure hyperfine, mais de la structure fine due au champ cristallin relatif à la structure monoclinique.

Nous donnons ces calculs et les principaux résultats obtenus en annexe. Le problème théorique ainsi traité peut être utilisé pour l'étude de la structure d'autres radicaux libres issus d'un cristal monoclinique.

- Bibliographie -

Knoebel and Hahn -(Phys.Rev.80,580 I950)A transitron Nuclear Magnetic Resonance Detector.

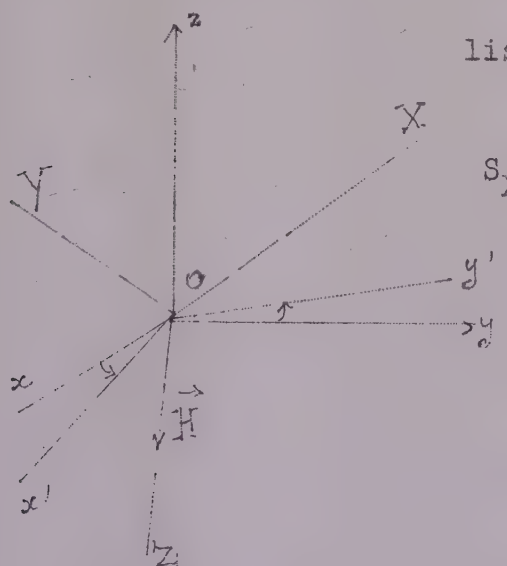
Albrecht and Corey :The crystal structure of Glycine (Journal de l'Académie des Sciences Chimiques,6I,I087(I939).

Jean UEBERSFELD : Thèse (1956).

ANNEXE

CALCUL DE LA FONCTION PERTURBATRICE DUE AU CHAMP CRISTALLIN.

(OXYZ) est le trièdre de référence; le champ magnétique H est dirigé suivant OZ. x,y,z sont les axes de traduction, c'est à dire les axes dans lesquels on traite le problème; ce système d'axes coïncide avec les axes de l'ellipsoïde des g^{ij}; x',y',z' sont les axes de l'ellipsoïde du tenseur des D^{ij}. Le tenseur g^{ij} caractèrise le facteur de Landé et celui des D^{ij} le champ cristallin.



Les valeurs des matrices de spin à utiliser sont les suivantes:

$$S_X = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad S_Y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Le problème consiste à écrire que l'hamiltonien du système sous la forme phénomènologique classique:

$$W = \beta\, H_i\, g^{ij}\, S_j + S_i\, D^{ij}\, S_j$$

Développons:

$$W = \beta\,(H_x g^{xx} S_x + H_y g^{yy} S_y + H_z g^{zz} S_z) + D^{xx} S_x^2 + D^{yy} S_y^2 + D^{zz} S_z^2 + D^{xy}(S_x S_y + S_y S_x).$$

Le trièdre Oxyz se repère par rapport au trièdre OXYZ par les 9 Cosinus directeurs classiques:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

De même que précédemment :

$$S_x = \alpha_1 S_X + \beta_1 S_Y + \gamma_1 S_Z$$
$$S_y = \alpha_2 S_X + \beta_2 S_Y + \gamma_2 S_Z$$
$$S_z = \alpha_3 S_X + \beta_3 S_Y + \gamma_3 S_Z \quad \text{et}$$

$H_x = \gamma_1 H$, $H_y = \gamma_2 H$, $H_z = \gamma_3 H$.

Posons $W_1 = \beta H_i g^{ij} S_j$ et $W_2 = S_i D^{ij} S_j$, avec les mêmes notations qu'au chapître précédent:

$$\frac{W_1}{\beta H} = u S_X + v S_Y + w S_Z$$

ce qui donne :

$$\frac{W_1}{\beta H} = \begin{bmatrix} w & \frac{u-iv}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{u+iv}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{u-iv}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{u+iv}{\sqrt{2}} & -w \end{bmatrix}$$

Diagonalisons cette matrice :

Les valeurs caractéristiques sont les racines de l'équation du 3ième degré:

$$\chi \left[\chi^2 - (u^2+v^2+w^2) \right] = 0,$$

ce sont:

$$\chi_1 = \sqrt{u^2+v^2+w^2}$$
$$\chi_0 = 0$$
$$\chi_{-1} = -\sqrt{u^2+v^2+w^2}$$

Les u,v,w ont les mêmes valeurs que précédemment (données page35).

La partie de l'hamiltonien appelée W_2 est de la forme:

$$W_2 = aS_X^2 + bS_Y^2 + cS_Z^2 - e(S_Y S_Z + S_Z S_Y) - f(S_Z S_X + S_X S_Z) - d(S_X S_Y + S_Y S_Z)$$

Les valeurs a,b,c,.... sont les suivantes:

$$\begin{cases} a = D^{xx}\alpha_1^2 + D^{yy}\alpha_2^2 + D^{zz}\alpha_3^2 + 2 D^{xy}\alpha_1\alpha_2 \\ b = D^{xx}\beta_1^2 + D^{yy}\beta_2^2 + D^{zz}\beta_3^2 + 2 D^{xy}\beta_1\beta_2 \\ c = D^{xx}\gamma_1^2 + D^{yy}\gamma_2^2 + D^{zz}\gamma_3^2 + 2 D^{xy}\gamma_1\gamma_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} d = -\left[D^{xx}\beta_1\gamma_1 + D^{yy}\beta_2\gamma_2 + D^{zz}\beta_3\gamma_3 + 2D^{xy}(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1)\right] \\ e = -\left[D^{xx}\alpha_1\gamma_1 + D^{yy}\alpha_2\gamma_2 + D^{zz}\alpha_3\gamma_3 + 2D^{xy}(\alpha_1\gamma_2 + \gamma_1\alpha_2)\right] \\ f = -\left[D^{xx}\alpha_1\beta_1 + D^{yy}\alpha_2\beta_2 + D^{zz}\alpha_3\beta_3 + 2D^{xy}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)\right] \end{cases}$$

Donnons encore les quantités suivantes:

$$S_X^2 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad S_Y^2 = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$S_Z^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$S_XS_Y = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} i & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & -i \end{bmatrix} \qquad S_YS_X = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} -i & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & i \end{bmatrix}$$

$$S_YS_Z = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad S_ZS_Y = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_XS_Z = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad S_ZS_X = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

La matrice donnant W_2 s'écrit donc:

$$W_2 = \begin{bmatrix} \frac{a+b}{2} + c & \frac{ie - f}{\sqrt{2}} & \frac{a-b}{2} + id \\ \frac{-(f+ie)}{\sqrt{2}} & a+b & \frac{f - ie}{\sqrt{2}} \\ \frac{a-b}{2} - id & \frac{f + ie}{\sqrt{2}} & \frac{a+b}{2} + c \end{bmatrix}$$

Cherchons la matrice qui diagonalise W_1 sous la forme:

$$\begin{bmatrix} \beta H \sqrt{u^2+v^2+w^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta H\sqrt{u^2+v^2+w^2} \end{bmatrix}$$

C'est une matrice à trois lignes et trois colonnes; ces dernières sont constituées par les composantes des vecteurs propres de W_1.

Le vecteur propre de W_1 relatif à la valeur caractèristique $\chi_1 = (u^2+v^2+w^2)^{1/2}$ a pour composantes:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ \frac{\sqrt{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2} - w\right]}{u-iv} \\ \frac{(u+iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2} - w\right]}{(u-iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2} + w\right]} \end{bmatrix}$$

Le vecteur propre relatif à la valeur caractèristique $\chi_o = 0$ apour composantes:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ \frac{-w\sqrt{2}}{u-iv} \\ \frac{-(u+iv)}{(u-iv)} \end{bmatrix}$$

Les composantes du troisième vecteur propre sont:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ \frac{-\sqrt{2}\ (w+\sqrt{u^2+v^2+w^2})}{u-iv} \\ \frac{(u+iv)\left[w+\sqrt{u^2+v^2+w^2}\right]}{(u-iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2} - w\right]} \end{bmatrix}$$

La matrice diagonalisante cherchée est :

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \dfrac{\sqrt{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right]}{u-iv} & -\dfrac{w\sqrt{2}}{u-iv} & -\dfrac{\sqrt{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right]}{u-iv} \\ \dfrac{(u+iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right]}{(u-iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right]} & -\dfrac{(u+iv)}{u-iv} & \dfrac{(u+iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right]}{(u-iv)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right]} \end{bmatrix}$$

L'inverse de cette matrice est :

$$S^{-1} = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)} \begin{bmatrix} \frac{1}{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right]^2 & \frac{u-iv}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right] & \frac{(u-iv)^2}{2} \\ u^2+v^2 & -w\sqrt{2}\,(u-iv) & -(u-iv)^2 \\ \frac{1}{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right]^2 & \frac{-(u-iv)}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right) & \frac{(u-iv)^2}{2} \end{bmatrix}$$

Si nous voulons développer la perturbation au premier ordre, comme dans le chapître précédent, nous devons calculer $S^{-1}.W_2.S$.

Ce double produit de matrices se fait en deux temps. Les résultats obtenus sont les suivants:

$$S^{-1}W_2 = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{bmatrix}$$

Les coefficients $a_1, a_2, a_3 \ldots\ldots$ ont les valeurs suivantes:

$$b_1 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[(u^2+v^2)\left(\frac{a+b}{2}+c\right) + w(u-iv)(f+ie) - (u-iv)^2\left(\frac{a-b}{2}-id\right)\right]$$

$$b_2 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[(u^2+v^2)\frac{f-ie}{\sqrt{2}} - \sqrt{2}\,w(a+b)(u-iv) - (u-iv)^2\frac{f+ie}{\sqrt{2}}\right]$$

$$b_3 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2}\left[(u^2+v^2)\left(\frac{a-b}{2}+id\right) - w(u-iv)(f-ie) - (u-iv)^2\left(\frac{a+b}{2}+c\right)\right]$$

$$c_1 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{a+b}{2}+c\right)\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right)^2 - \frac{(u-iv)(f+ie)}{2}\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right] + \frac{(u-iv)^2}{2}\left(\frac{a-b}{2}-id\right)\right]$$

$$a_2 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right)^2(f+ei) + \frac{u-iv}{\sqrt{2}}(a+b)\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right) + \frac{(u-iv)^2}{2\sqrt{2}}(f+ic)\right]$$

$$a_3 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{a-b}{2}+id\right)\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right)^2 + \frac{u-iv}{2}(f-ie)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}+w\right] + \frac{(u-iv)^2}{2}\left(\frac{a+b}{2}+c\right)\right]$$

$$c_1 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right)^2\left(\frac{a+b}{2}+c\right) + \frac{u-iv}{2}(f+ie)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right] + \frac{(u-iv)^2}{2}\left(\frac{a-b}{2}-id\right)\right]$$

$$c_2 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right)^2(ie-f) - \frac{u-iv}{\sqrt{2}}(a+b)\left[\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right] + \frac{(u-iv)^2}{2\sqrt{2}}(ie+f)\right]$$

$$c_3 = \frac{1}{2(u^2+v^2+w^2)}\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right)^2\left(\frac{a-b}{2}+id\right) - \frac{u-iv}{2}(f-ie)\left(\sqrt{u^2+v^2+w^2}-w\right) + \frac{(u-iv)^2}{2}\left(\frac{a+b}{2}+c\right)\right]$$

Donnons les éléments diagonaux de la matrice $S^{-1}.W_2.S$

$$\frac{1}{u^2+v^2+w^2} \times \begin{bmatrix} \left(a+\frac{b+c}{2}\right)u^2+\left(b+\frac{c+a}{2}\right)v^2+ \left(c+\frac{a+b}{2}\right)w^2 - 2(duv+evw+fwu). & a'_2 & a'_3 \\ b'_1 & (b+c)u^2+(c+a)v^2 + (a+b)w^2 + 2(duv+evw+fwu). & b'_3 \\ c'_1 & c'_2 & \left(a+\frac{b+c}{2}\right)u^2+\left(b+\frac{c+a}{2}\right)v^2+ \left(c+\frac{a+b}{2}\right)w^2 - 2(duv+evw+fwu). \end{bmatrix}$$

Les valeurs des différents niveaux d'énergie sont les suivantes:

$$E_I = \beta H \sqrt{u^2+v^2+w^2} + \frac{1}{u^2+v^2+w^2}\left[(a+\frac{b+c}{2})u^2 + (b+\frac{a+c}{2})v^2 + (c+\frac{a+b}{2})w^2 - 2(d\,uv + e\,vw + f\,wu)\right]$$

$$E_o = \frac{1}{u^2+v^2+w^2}\left[(b+c)u^2+(c+a)v^2+(a+b)w^2 + 2(d\,uv+e\,vw+f\,wu)\right]$$

$$E_{-I} = -\beta H \sqrt{u^2+v^2+w^2} + \frac{1}{u^2+v^2+w^2}\left[(a+\frac{b+c}{2})u^2+(b+\frac{c+a}{2})v^2+(c+\frac{a+b}{2})w^2 - 2(d\,uv + e\,vw + f\,wu)\right]$$

Les transitions entre ces états sont données par:

$$h\nu_1 = E_I - E_o = \beta H\sqrt{u^2+v^2+w^2} + \frac{1}{u^2+v^2+w^2}\left[(a-\frac{b+c}{2})u^2 + (b-\frac{c+a}{2})v^2 + (c-\frac{a+b}{2})w^2 - 4\,(d\,uv + e\,vw + f\,wu)\right]$$

$$h\nu_2 = E_o - E_{-1} = \beta H\sqrt{u^2+v^2+w^2} - \frac{1}{u^2+v^2+w^2}\left[(a-\frac{b+c}{2})u^2+(b-\frac{c+a}{2})v^2 + (c-\frac{a+b}{2})w^2 - 4(d\,uv + e\,vw + f\,wu)\right]$$

Ces transitions sont de la forme:

$$h\nu = g\beta H \mp F_2$$

avec $F_2 = \frac{A_1 + A_2}{g^2}$, en posant :

$$\begin{cases} A_1 = -\frac{1}{2}\left[(b+c-2a)u^2+(c+a-2b)v^2+(a+b-2c)w^2\right] \\ A_2 = -4(duv+evw+fwu) \end{cases}$$

Pour terminer, donnons l'expression de la fonction F_2 en fonction des données:

$$u^2+v^2+w^2 = g^2$$

$$A_1 = \frac{-g^2}{2}(D^{xx}+D^{yy}+D^{zz}) + \frac{3}{2}D^{xx}(\alpha_1^2u^2+\beta_1^2v^2+\gamma_1^2w^2) + \frac{3}{2}D^{yy}(\alpha_2^2u^2+\beta_2^2v^2+\gamma_2^2w^2) + \frac{3}{2}D^{zz}(\alpha_3^2u^2+\beta_3^2v^2+\gamma_3^2w^2) + 3D^{xy}[\alpha_1\alpha_2u^2+\beta_1\beta_2v^2+\gamma_1\gamma_2w^2].$$

$$A_2 = 4\,(D^{xx}\beta_1\gamma_1 + D^{yy}\beta_2\gamma_2 + D^{zz}\beta_3\gamma_3 + 2D^{xy}(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2))\ uv +$$
$$4\,(D^{xx}\alpha_1\gamma_1 + D^{yy}\alpha_2\gamma_2 + D^{zz}\alpha_3\gamma_3 + 2D^{xy}(\alpha_1\gamma_2 + \gamma_1\alpha_2))\ vw +$$
$$4\,(D^{xx}\alpha_1\beta_1 + D^{yy}\alpha_2\beta_2 + D^{zz}\alpha_3\beta_3 + 2D^{xy}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2))\ wu$$

Nous pouvons encore donner en fonction des données les valeurs des quantités $u^2, v^2, w^2, uv, vw, wu$, qui sont:

$$u^2 = \beta_1^2\gamma_1^2(g^{xx})^2 + \beta_2^2\gamma_2^2(g^{yy})^2 + \beta_3^2\gamma_3^2(g^{zz})^2 + 2\beta_1\beta_2\gamma_1\gamma_2 g^{xx}g^{yy} +$$
$$2\beta_1\beta_3\gamma_1\gamma_3 g^{xx}g^{zz} + 2\beta_2\beta_3\gamma_2\gamma_3 g^{yy}g^{zz}.$$

$$v^2 = \alpha_1^2\gamma_1^2(g^{xx})^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2(g^{yy})^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2(g^{zz})^2 + 2\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 g^{xx}g^{yy} +$$
$$2\alpha_1\alpha_3\gamma_1\gamma_3 g^{xx}g^{zz} + 2\alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 g^{yy}g^{zz}.$$

$$w^2 = \gamma_1^4(g^{xx})^2 + \gamma_2^4(g^{yy})^2 + \gamma_3^4(g^{zz})^2 + 2\gamma_1^2\gamma_2^2 g^{xx}g^{yy} + 2\gamma_1^2\gamma_3^2 g^{xx}g^{zz} +$$
$$2\gamma_2^2\gamma_3^2 g^{yy}g^{zz}.$$

$$uv = \alpha_1\beta_1\gamma_1^2(g^{xx})^2 + \alpha_2\beta_2\gamma_2^2(g^{yy})^2 + \alpha_3\beta_3\gamma_3^2(g^{zz})^2 + \gamma_1\gamma_2 g^{xx}g^{yy}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) +$$
$$\gamma_1\gamma_3 g^{zz}g^{xx}(\alpha_1\beta_3 + \beta_1\alpha_3) + \gamma_3\gamma_2 g^{yy}g^{zz}(\alpha_3\beta_2 + \beta_3\alpha_2)$$

$$vw = \beta_1\gamma_1^3(g^{xx})^2 + \beta_2\gamma_2^3(g^{yy})^2 + \beta_3\gamma_3^3(g^{zz})^2 + \gamma_1\gamma_3 g^{xx}g^{yy}(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2) +$$
$$\gamma_1\gamma_3 g^{zz}g^{xx}(\beta_1\gamma_3 + \gamma_1\beta_3) + \gamma_2\gamma_3 g^{yy}g^{zz}(\beta_3\gamma_2 + \gamma_3\beta_2).$$

$$wu = \alpha_1\gamma_1^3(g^{xx})^2 + \alpha_2\gamma_2^3(g^{yy})^2 + \alpha_3\gamma_3^2(g^{zz})^2 + \gamma_1\gamma_2 g^{xx}g^{yv}(\alpha_1\gamma_2 + \gamma_1\alpha_2)$$
$$+\gamma_1\gamma_3 g^{zz}g^{xx}(\alpha_1\gamma_3 + \gamma_1\alpha_3) + \gamma_3\gamma_2 g^{yy}g^{zz}(\alpha_3\gamma_2 + \alpha_2\gamma_3).$$

Avec tous ces résultats, il serait aisé de calculer la fonction perturbatrice due à un champ cristallin à structure monoclinique.

:::.:.:.:.:.:.:.:.:.:.:.::

Besançon - Décembre - 1958.

Nº 5

Jury : M. DUFFIEUX Président

MM. CHATELET)
MESNAGE) Examinateurs
UEBERSFELD)

BESANCON, le

Le Doyen,

F.CHATELET.

VU et permis d'imprimer

BESANCON, le

Le Recteur,

F.PONTEIL.